Chemische Untersuchungen

an

vorgeschichtlichen Bronzen

Schleswig-Holsteins.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doctorwürde

der philosophischen Fakultät zu Kiel

vorgelegt von

Otto Kröhnke

aus Hamburg.

Opponenten:

Herr Dr. phil. **A. Burkhardt.**
Herr Dr. phil. **W. Splieth.**
Herr Dr. phil. **W. Steller.**

KIEL.

Druck von P. Peters.

1897.

913.435
K92
p2m

Imprimatur Nr. 3.
Rektoratsjahr 1897/98
Dr. Oldenberg,
derzeit. Prodekan.

Meinem lieben Vater

und

dem Andenken meiner lieben Mutter

in Dankbarkeit

gewidmet.

p 29512

Der chemische Theil nachstehender Arbeit wurde im chemischen Institut der Universität Kiel von Oktober 1895 bis Januar 1897 unter Leitung des Herrn Geheimrat Professor Dr. Th. Curtius ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer auch an dieser Stelle für die freundliche Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Das Material zu dieser Arbeit stammt aus dem Schleswig-Holsteinischen Museum vaterländischer Altertümer in Kiel und wurde mir von Fräulein Mestorf in bereitwilligster Weise zur Verfügung gestellt. Für das liebenswürdige Entgegenkommen und die Anregung zu dieser Arbeit sage ich Fräulein Mestorf meinen besten Dank. Ebenso danke ich Herrn Dr. Splieth für seine freundliche Unterstützung sowie für die Anfertigung der Zeichnungen.

Digitized by the Internet Archive
in 2017 with funding from
University of Illinois Urbana-Champaign Alternates

https://archive.org/details/chemischeuntersu00kroh

Einleitung.

Bis noch vor wenigen Jahrzehnten war die Alterthumskunde darauf angewiesen, ihre Schlüsse für die Erforschung der Kultur der Vorzeit lediglich aus der Art der Funde und aus der Form der aufgefundenen Schmucksachen und Geräthe zu ziehen. Erst nachdem Göbel[1]) im Jahre 1842 auf den „Einfluss der Chemie auf die Ermittlung der Völker der Vorzeit" hingewiesen hatte, hat man mehr und mehr sein Augenmerk auf die chemische Zusammensetzung der antiken Gegenstände gerichtet. Eine Reihe hervorragender Forscher (Pearson[2]), Clarke[3]), Klaproth[4], Berzelius[5]), Berthelot[6]), Fellenberg[7]), Wibel, Helm) hat nicht die Mühe und Zeit gescheut, welche die gleichförmigen und sich wiederholenden Analysen in Anspruch nehmen. Aus allen Abschnitten der Vorgeschichte unseres nordeuropäischen Länderkomplexes, in denen der Erdboden die Zeugen einer untergegangenen Kultur einstmals begrub und nun wieder dem Lichte zurückgiebt, liegen jetzt mehr oder minder umfassende Untersuchungen vor. Dadurch ist die Alterthumskunde zu einer Reihe neuer wichtiger Thatsachen für das Leben der Völker der Vorzeit gelangt. Indess durch die Kenntniss der chemischen Zusammen-

---

[1]) Göbel über den Einfluss der Chemie auf die Ermittelung der Völker der Vorzeit. Erlangen, 1842.

[2]) Pearson, Philosoph. transactions 1796.

[3]) C. D. Clarke, in Archaeologia XIX.

[4]) M. H. Klaproth, Beiträge zur chemischen Kenntniss der Mineralkörper.

[5]) J. J. Berzelius in Annaler f. Nord. Oldkyndighed 1836—37.

[6]) Berthelot, Annales de Chimie et de Physique: Sixième Sér. T. XVII. 1889 Seite 509, ferner Introduction a l'étude de la chimie des anciens, 1889 S. 225.

[7]) L. R. von Fellenberg in den Mittheilungen der naturf. Gesellschaft zu Bern 1860—65.

setzung der vorgeschichtlichen Gegenstände allein würden wir keine für die Vorgeschichte brauchbaren Resultate gewinnen. Es muss vielmehr wenigstens ein Moment hinzutreten, damit wir vor Allem den sicheren Boden gewinnen, auf welchem weiterbauend dieser Uebergriff in ein ganz fremdes Gebiet zu Nutz und Frommen gereichen kann. Ein solcher Anhaltspunkt aber ist uns von vorne herein fast bei jedem Gegenstand gegeben durch seine Form, welche uns über das Alter, nicht selten auch über das Land, in welchem derselbe hergestellt wurde, Aufschluss giebt. Nur aus der Kombination der Form eines Gegenstandes mit der chemischen Beschaffenheit desselben sind wir berechtigt, unsere archäologischen Schlüsse zu ziehen. Seitdem man begonnen hat, die Alterthümer auf ihre chemische Zusammensetzung zu prüfen, hat man von Anfang an den metallischen Gegenständen und unter diesen den „erzenen“ grössere Aufmerksamkeit geschenkt, als den übrigen. Die verschiedenen Resultate, welche die chemische Analyse ergab, haben noch bis heute die Chemiker beschäftigt. Trotzdem liegt erst eine verhältnissmässig geringe Zahl brauchbarer Analysen vor, theils weil die Untersuchung an vorgeschichtlichen Bronzen eine sehr schwierige Aufgabe ist, theils weil man sich von falschen Gesichtspunkten hat leiten lassen. Und erst eine grössere Reihe chemischer Analysen von verschiedenen Bronzen verschiedener Länder kann zur definitiven und befriedigenden Lösung vieler Fragen führen, weshalb es für alle Museumsvorstände zu einer unabweislichen Pflicht wird, die ihnen zur Verfügung stehenden Metallobjekte älterer Formen einer Untersuchung zu unterwerfen.

Auf Veranlassung von Fräulein J. Mestorf, welcher das Schleswig-Holsteinische Museum vaterländischer Alterthümer in Kiel untersteht, unternahm ich es im October 1895, eine Reihe vorgeschichtlicher Bronzen aus dem Museum Schleswig-Holsteinischer Alterthümer in Kiel zu analysiren. Zu diesem Zwecke wurden die Bronzen, wo es sich nicht um Bruchstücke handelte, von denen man ein beliebiges Stück Metall abschlagen konnte, sondern um Objekte, deren Gestalt man nicht schädigen mochte, mit einem 2—3 mm breiten eisernen Bohrer angebohrt. Auf

diese Weise erhielt man von den meisten Bronzen das reine Metall. *)

Leider konnte mir zu den chemischen Untersuchungen, die ich Ende Januar 1897 abschliessen konnte, nur eine sehr geringe Substanzmenge (0,3 bis 0,8 g) zur Verfügung gestellt werden, so dass es mir oft nicht möglich war, den einen oder den andern Nebenbestandtheil in der Bronze quantitativ zu bestimmen. Ich musste mich dann damit begnügen, denselben qualitativ nachgewiesen zu haben.

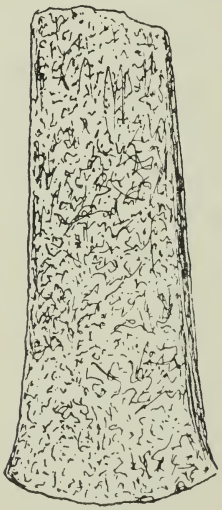
In den nachfolgenden Blättern gebe ich die Resultate meiner chemischen Untersuchungen von 44 vorgeschichtlichen Bronzen Schleswig-Holsteins wieder und habe auf Grund der chemischen Zusammensetzung dieser Gegenstände einen Versuch gewagt, verschiedene für unser Land noch offenstehende archäologische Fragen zu entscheiden.

*) Die sogenannte schwedische Methode. Vergl. J. Mestorf. Anmerkung zur deutschen Übersetzung von O. Montelius „Giebt es in Schweden Überreste eines Kupferalters?“

Archäologisch-chemischer Theil.

Das nachstehende Verzeichniss von Funden aus der Kieler (K. S.) und Flensburger (F. S.) Sammlung gab mir für meine chemischen Untersuchungen das Material. Die Bronzen sind im Allgemeinen nach einer typologischen Entwicklungsreihe geordnet, beginnend mit den ältesten Formen, den bekannten Flachbeilen ohne Seitenränder und ohne Andeutung einer Rast (Fig. 1). *)

1. (F. S. 1482). Fundort: Schleswig-Holstein. Beilförmiger



Nr. 1.

Nr. 2.

Nr. 3.

*) Die Beschreibung der Bronzeobjekte bezieht sich nur auf solche Angaben, welche aus der Zeichnung nicht oder nur unvollkommen ersichtlich sind. Die Abbildungen sind in $^1/_2$ natürlicher Grösse.

Flachcelt ohne Seitenränder. Grossnarbige Oberfläche mit theils braunrother, theils grüner Patina. Die Analyse ergab:

Kupfer	98,55
Zinn	—
Eisen	0,68
Zink	0,15
Schwefel	Spuren.

2. (K. S. 9753). Fundort: Kieholm, Kirchspiel Gelting. Beilformiger Flachcelt ohne Seitenränder. Roher Guss mit noch anhaftenden Gussnähten. Die Analyse ergab:

Kupfer	98,72
Zinn	0,02
Eisen	0,63
Schwefel	Spuren.

3. (F. S. 1475). Fundort: Schleswig-Holstein. Schaftcelt, flach, ohne Seitenränder mit ausgeschweifter Schneide. Oben unregelmässig narbig. Braunrothe Patina mit grünen Flecken. Die Analyse ergab:

Kupfer	94,23
Zinn	3,89
Eisen	0,56
Antimon, Arsen	0,62
Schwefel	Spuren.

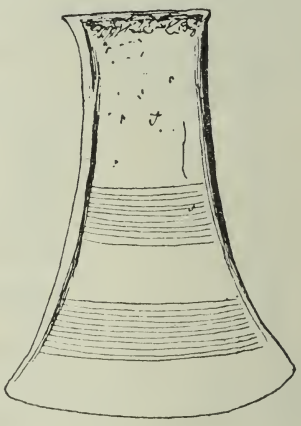
4. (K. S. 866). Fundort: Schleswig-Holstein. Schaftcelt wie 3. Glatte wenig genarbte Oberfläche. Dunkelgrüne Patina, gelbliches Metall. Die Analyse ergab:

Kupfer	87,80
Zinn	6,95
Silber	0,39
Antimon	1,19
Schwefel	0,50
Eisen	0,41
Blei	Spuren.

5. (K. S. 9496 Abguss). Fundort: Insel Kalö, Kirchspiel Oster-Lügum. Celt nach der Schneide geschweift mit niedrigen Seitenrändern, am Bahnende Spuren von starken Schlägen, die Schneide beschädigt. An beiden Breitseiten laufen parallel mit der Schneide zwei Bänder von je 11 vertieften Linien. Das Original befindet sich im Kreismuseum zu Apenrade, dessen Verwaltung in dankenswerther Weise eine Untersuchung des interessanten Stückes gestattete. Die Analyse ergab:

Kupfer	95,11
Zinn	3,6
Antimon	0,27
Eisen	0,67
Zink, Schwefel, Arsen	Spuren

Nr. 4.



Nr. 5.

6. (F. S. 2033). Fundort: Nördliches Schleswig. Schaft-

celt mit schwach erhöhten Rändern. Feinnarbig, grüne Patina, rothgelbes Metall. Die Analyse ergab:

Kupfer	92,79
Zinn	1,47
Antimon	0,85
Eisen	0,22
Silber	1,98
Schwefel	0,12
Nickel	3,70

7. (F. S. 1410.) Fundort: Schleswig-Holstein. Schaftcelt mit ausgeprägten Rändern. Grossnarbige Oberfläche. Schwärzlicher Anflug auf dem messinggelben, etwas röthlichen Metall. Die Analyse ergab:

Kupfer	89,87
Zinn	7,36
Eisen	1,43
Arsen	Spuren
Schwefel	Spuren.

Nr. 6.

Nr. 7.

Nr. 8.

8. (K. S. 867). Fundort: Schleswig-Holstein. Schaftcelt mit stark hervortretenden Seitenrändern. Feinnarbig. Schwärzlicher Anflug auf dem rothgelben Metall. Die Analyse ergab:

Kupfer	87,74
Zinn	7,52
Eisen	0,11
Nickel	0,50
Schwefel	Spuren
Verlust	4,13

9. (K. S. 5240). Fundort: Schleswig-Holstein. Schaftcelt mit hervortretenden Seitenrändern. Andeutungen einer Rast. An den Rändern glatt, in der Mitte narbig. Dunkelgrüne Patina, messinggelbes Metall. Die Analyse ergab:

Kupfer	88,13
Zinn	10,99
Eisen	0,58
Nickel, Kobalt	0,20

Nr. 9.

Nr. 10.

Nr. 11.

10. (F. S.) Fundort: Schleswig-Holstein. Schaftcelt wie 8 mit Andeutungen einer Rast. Oberfläche feinnarbig, grüne Patina. Die Analyse ergab:

Kupfer	91,90
Zinn	6,32
Eisen	0,95
Antimon	Spuren
Arsen	Spuren

11. (K. S. 4366) Fundort: Schleswig-Holstein. Gefunden in einem kleinen Hügel. Schaftcelt mit aufstehenden Seitenrändern, ohne Andeutungen einer Rast.

Glatte Oberfläche, grüne und rothe Flecken, goldgelbes Metall. Die Analyse ergab:

Kupfer	90,40
Zinn	8,08
Eisen	0,56
Arsen	Spuren

12. (K. S. 5570) Fundort: Reher, Kirchspiel Schenefeld. Aus einem kleinen Grabhügel. Schaftcelt mit wenig hervortretenden Seitenrändern ohne Andeutungen einer Rast. Oberfläche rauh und löcherig. Grüne Patina. Die Analyse ergab:

Kupfer	97,51
Zinn	2,96
Eisen	Spuren
Schwefel	Spuren

Nr. 12.

Nr. 13.

Nr. 14.

13. (F. S. 1481) Fundort: Schleswig-Holstein. Mit stark hervortretenden Rändern. Feinnarbige Oberfläche mit grünlichem Anflug auf röthlich gelbem Metall. Die Analyse ergab:

Kupfer	91,85
Zinn	7,49
Eisen	0,59
Arsen	Spuren
Antimon	Spuren
Zink	Spuren

14. (F. S. 148?) Fundort: Waldemarstoft, Kirchspiel Bau bei Flensburg. Stark abgenutzter Schaftcelt mit stark hervortretenden Seitenrändern und Andeutungen einer Rast. Dicke grünliche Patina. Die Analyse ergab:

Kupfer		85,66
Zinn		9,56
Eisen		2,01
Arsen	Spuren	
Antimon	Spuren	
Sauerstoff, Schwefel, Kohlensäure		2,77 als Differenz.

15. (K. S. 8815) Fundort: Schalkholz, Kirchspiel Tellingstedt. Gefunden in einem Grabhügel mit rechteckiger Steinkammer, mit einem Bronzeschwert (siehe J. Mestorf, Vorgeschichtliche Alterthümer aus Schleswig-Holstein, Figur 151), einem Wetzstein von Kieselschiefer, einer Golddrahtspirale von 15 mm Durchmesser und einem bronzenen Doppelknopf.

Fragment eines Schaftcelts mit schwach vorstehenden Seitenrändern. Glatt, starke Patina, grünblau. Die Analyse verschiedener Proben der stark oxydirten Bronze ergab:

Kupfer	90,84	82,80	78,03
Zinn	7,36	8,26	—
Eisen	1,86		

Nr. 15.

Nr. 16.

Nr. 17.

16. (K. S. 2035). Fundort: Schleswig-Holstein. Starkbeschädigter Schaftcelt mit deutlich hervortretenden Seitenrändern. Gussfehler in der Mitte der Schaftbahn. Glatte Oberfläche, röthlich gelbes Metall mit grünen Flecken. Die Analyse ergab:

Kupfer	91,56
Zinn	7,39
Eisen	0,30

17. (K. S 6019). Fundort: Bichel, Kirchspiel Bosau. Schaftcelt, flach mit schwach hervortretenden Rändern und Andeutungen einer Rast. Narbige löcherige Oberfläche, graugrüne Patina. Die Analyse der stark oxydirten Bronze ergab:

Kupfer	89,77
Zinn	7,40
Eisen	0,43
Kohlensäure, Sauerstoff, Wasser	2,40

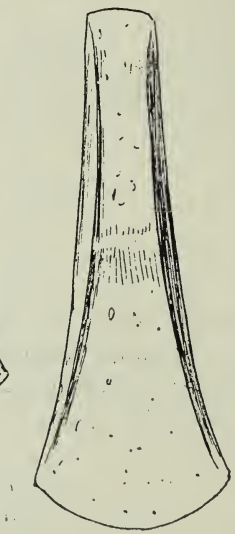
18. (K. S 7402). Fundort: Langereihe, Jersbek, Kirchspiel Sülfeld, in einem Moor gefunden. Schaftcelt mit deutlich hervortretenden Seitenrändern und Andeutungen einer Rast. Narbige Oberfläche, schwärzlicher Ueberzug auf dem gelblichen Metall. Die Analyse ergab;

Kupfer	92,74
Zinn	6,36
Eisen	0,98
Nickel	Spuren

19. (K. S. 6173). Fundort in einer Mergelgrube bei Neustadt in Holstein. Schaftcelt mit niedrigen Seitenrändern und Andeutung einer Rast. Grossnarbige Oberfläche, schwärzlicher Anflug auf rothgelbem Metall. Die Analyse ergab 86,46 Kupfer und 7,81 Zinn. Ausserdem enthält die Bronze Eisen und Spuren von Wismuth.

20. (K. S. 6164a). Schaftcelt aus einem grossen Depotfunde

Nr. 18.



Nr. 19.

Nr. 20.

bei Tinsdal, Kirchspiel Nienstedten (Verhandlungen der Berliner Anthropol. Gesellschaft 1885 Seite 179), mit deutlich hervortretenden Seitenrändern und Andeutung einer Rast. Glatt mit graugrüner Patina. Die Analyse ergab:

Kupfer	92,18
Zinn	8,69
Eisen	Spuren
Nickel	Spuren

21. (K. S. 6164b). Fundort: wie 20. Offener, spitz auslaufender Bronzering. Dicke in der Mitte 5 mm, Durchmesser 5 cm. Die Analyse ergab:

Kupfer	90,93
Zinn	8,57
Eisen	0,26
Schwefel	Spuren

22. (Wdg. 555). Fundort: Schleswig-Holstein. Schaftcelt mit deutlich hervortretenden Seitenrändern ohne Andeutung einer Rast. Am oberen Ende Gussfehler, graugrüne Patina auf der glatten Oberfläche. Die Analyse ergab:

Kupfer	94,76
Zinn	5,53
Eisen	Spuren.

Nr. 22.

Nr. 23.

Nr. 24.

23. (F. S. 1478). Fundort: Schleswig - Holstein. Unterer Theil eines Schaftcelts mit schwach hervortretenden Seitenrändern und Andeutungen einer Rast. Graugrüne Patina auf narbiger Oberfläche, röthliches Metall. Die Analyse ergab:

Kupfer	93,03
Zinn	6,28
Zink	0,26
Eisen	0,28

24. (A). Fundort: Schleswig-Holstein. Schaftcelt wie 23. Grossnarbige poröse Oberfläche, schwärzlich violette Patina. Die Analyse ergab:

Kupfer	90,76
Zinn	5,81
Eisen	1,21
Verlust	2,22

25. (Wdg. 456). Fundort: Schleswig - Holstein. Schaftcelt mit schwach hervortretenden Seitenrändern, ohne Andeutungen

Nr. 25.

Nr. 26.

Nr. 27.

einer Rast. Durch Verwitterung stark zerstörte Oberfläche. Grüne Patina. Die Analyse ergab:

Kupfer	91,80
Zinn	7,89
Eisen	0,31

26. (K. S. 7940). Fundort: Umgegend von Lübeck. Schaftcelt wie 24 mit Andeutungen einer Rast. Feinnarbige Oberfläche mit graugrüner Patina. Die Analyse ergab:

Kupfer	97,07
Zinn	2,95
Eisen	Spuren

27. (F. S. 1470) Fundort: Schleswig-Holstein. Fragment eines Schaftcelts, dessen Schneide entfernt ist, mit deutlich hervortretenden Seitenrändern und ohne Andeutungen einer Rast. Braunrothe narbige Oberfläche mit einigen grünen Flecken. Die Analyse ergab:

Kupfer	90,98
Zinn	6,78
Antimon	0,57
Eisen	0,31
Nickel	0,28
Arsen	Spuren

28. (C). Fundort: Schleswig-Holstein. Schaftcelt mit wenig hervortretenden Seitenrändern und Andeutungen einer Rast. Narbige Oberfläche, schwärzlichgrün, an der Schneide blank. Die Analyse ergab:

Kupfer	89,57
Zinn	8,22
Antimon	0,58
Eisen	0,72
Schwefel	Spuren

29. (F. S. 1474). Fundort: Schleswig-Holstein. Schaftcelt

Nr. 28.

Nr. 29.

Nr. 30.

wie 28. Glatte Oberfläche mit graugrüner Patina. Die Analyse ergab:

Kupfer	87,79
Zinn	8,55
Eisen	2,63
Zink	0,23

30. (K. S. 6997). Fundort: Schuby bei Schleswig in einem Grabhügel (W. Splieth, zwei Grabhügel bei Schleswig, Mittheilungen des Anthropol. Vereins in Schleswig-Holstein, 8. Heft, Seite 26).

Schaftcelt mit stark hervortretenden Seitenrändern ohne Andeutungen einer Rast. Stark zerstört, Patina weisslich und grün, tief in den Celt eingedrungen. Die Analyse des stark oxydirten Objektes ergab:

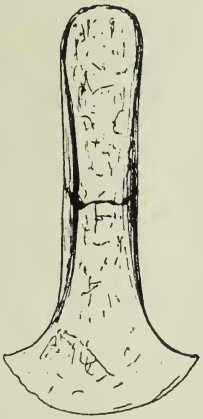
Kupfer	41,05
Zinnoxyd	39,38
Eisen	3,44
Wasser	3,94
Flüchtige Substanz Erdige Masse	6,04

31. (F. S.) Fundort: Schleswig-Holstein. Grosser Schaftcelt mit stark hervortretenden Seitenrändern und Andeutungen einer Rast. Meist glatte Oberfläche mit malachitgrüner Patina, oben narbig und messinggelb. Die Analyse ergab:

Kupfer	86,90
Zinn	9,29
Antimon	0,12
Eisen	0,40
Nickel	0,22
Zink	0,49
Arsen	Spuren
Schwefel	Spuren

32. (K. S. 2696). Fundort: Grönwohld im Gut Mugges-

Nr. 31.



Nr. 32.

Nr. 35.

felde bei Segeberg in ebener Erde (Depotfund). Der Fund bestand aus zwei Spiralringen von halbrundem Bronzedraht, Durchmesser 5 cm, offenem Armring (K. S. 2697) mit anschwellenden Enden, 12 mm dick, 6,5 und 8,5 cm weit und dem als Nr 34 abgebildeten Celt. Die Analyse des Spiralrings ergab:

Kupfer	94,09
Zinn	5,83
Eisen	0,08
Silber	Spuren

33. (K. S. 2697). Armring. Die Analyse ergab:

Kupfer	94,06
Zinn	6,35
Silber	0,31
Eisen	Spuren

34. (K. S. 2698). Schaftcelt mit aufstehenden Seitenrändern. Graugrüne Patina auf narbiger Oberfläche. Die Analyse ergab:

Kupfer	97,51
Zinn	1,25
Silber	0,54
Eisen	nicht bestimmt
Schwefel	Spuren
Blei	nicht bestimmt

35. (F. S. 3101). Fundort: Stevning, Kirchspiel Svenstrup. Schaftcelt mit deutlich hervortretenden Seitenrändern und Andeutungen einer Rast. Feinnarbige Oberfläche, schwärzlicher Anflug auf röthlich gelbem Metall. Die Analyse ergab:

Kupfer	93,16
Zinn	5.68
Eisen	0,26

36. (K. S. 6125). Fundort: Reher, Kirchspiel Schenefeld,

Nr. 36.

Nr. 37.

Nr. 40.

in einem Grabhügel in einer Steinpackung (Skeletgrab?). Bronzener Schaftcelt mit stark ausgebildeter Schneide und wenig hervortretenden Seitenrändern. An den Seiten undeutliche Ornamente, parallele Bänder und Zick-Zacklinien. Grünliche starke Patina, blasig und körnig. Die Analyse der stark verwitterten Bronze ergab:

Kupfer	76,33
Zinnoxyd	12,66
Eisen	2,22
Kohlensäure Wasser	6,96
Verlust	1,85

37. (K. S. 7383). Fundort: Hütten bei Eckernförde auf einem Acker. Grosser Schaftcelt mit deutlich hervortretenden Seitenrändern ohne Andeutung einer Rast. Glatt, grünlicher Anflug auf der goldgelben Fläche. Die Analyse ergab:

Kupfer	88,34
Zinn	9,67
Eisen	0,26
Nickel	0,47
Antimon	?

38. (F. S. 1476). Fundort: Schleswig-Holstein. Schaftcelt mit deutlich hervortretenden Seitenrändern und Andeutung einer Rast wie Nr. 35. Feinnarbige Oberfläche, Anflug von schwärzlicher Patina, sonst gelb. Die Analyse ergab:

Kupfer	89,70
Zinn	8,47
Eisen	2,05
Zink	Spuren
Schwefel	Spuren

39. (K. S. 6506). Fundort: Schülp, Kirchspiel Nortorf (Moorfund). Meisselartiges Geräth, unvollständig, am Bahnende

Nr. 38.

Nr. 39.

Nr. 41.

deutliche Spuren von Schlägen. Narbig poröse Oberfläche mit schwärzlicher Patina auf dem röthlich braunen Metall. Die Analyse ergab:

Kupfer	95,48
Zinn	1,36
Eisen	0,21
Silber	0,13
Antimon	0,64
Blei	0,81
Schwefel	?

40. (K. S. 925). Fundort: Schleswig-Holstein. Schaftcelt mit Rast. Glatt mit bräunlicher und grüner Patina. Die Analyse ergab:

Kupfer	87,83
Zinn	9,65
Eisen	0,92
Schwefel	0,60
Blei	Spuren

41. (K. S. 5569). Fundort: Reher, Kirchspiel Schenefeld, aus einem Grabhügel. Fragment von einem Dolch, bei dem Klinge und Griff aus einem Stück gegossen sind. Schmutziggrüne Patina, gelbrothes Metall. Die Analyse ergab:

Kupfer	89,68
Zinn	7,32
Silber	0,38
Eisen	1,12
Schwefel	Spuren.

42. (K. S. 1430). Fundort bei Schleswig. Dolchgriff. Glatt mit grünlicher Patina, rothe Flecken, zum Theil rauh und verwittert. Die Analyse ergab:

Kupfer	87,45
Zinn	12,77

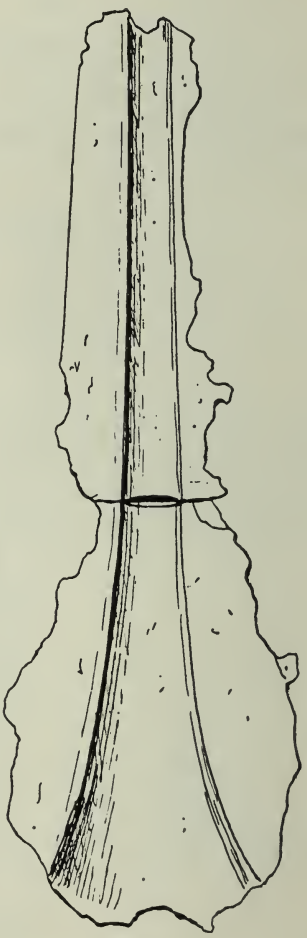
Eisen	Spuren.
Antimon	Spuren.
Arsen	Spuren.
Schwefel	Spuren.

43. (K. S. 541). Fundort: Stolper See (Holstein) neben einem grossen Stein. Bronzene Klinge eines sogenannten Schwertstabes. Die Analyse ergab:

Nr. 42.

Kupfer	94,06
Zinn	1,82
Silber	0,37
Eisen	0,80

44. Das Schwert von Norby. Siehe S. 38 dieser Abhandlung und Mitteilungen des Anthropol. Vereins Schleswig-Holsteins Heft 3. Kiel 1890.



Nr. 43.

Kupfer und Zinn.

Die Hauptbestandtheile der vorgeschichtlichen Metalllegierung sind Kupfer und Zinn. An diese beiden Metalle, wie an die Verwendung eines Gemisches aus beiden, der Bronze, knüpft sich die erste Metallkenntniss unserer Vorahnen, wie wir rückschliessend aus den Beobachtungen der Überreste entnehmen können. Diese Kulturstufe, in welcher die Verwendung der Bronze zu Waffen, Geräthen und Schmucksachen eintrat, nennen wir die Bronzezeit. Ihr Beginn für den skandinavischen Norden wird um das Jahr 2000 vor Christus festgesetzt. Sie folgt der Steinzeit und geht der Eisenzeit voraus.

Es ist eine auffällige Erscheinung, dass die erste Kenntniss der Metalle ein Gemisch von zweien ist. Erst in neuerer Zeit, nachdem man eine Reihe alter Metalllegierungen chemisch hat untersuchen lassen, hat man Gegenstände aus fast reinem Kupfer gefunden. Daraufhin ist vielfach die Existenz eines der Bronzezeit vorangehenden Kupferalters angenommen.

Diese Annahme ging im Anfang der sechsziger Jahre von Ungarn aus, wo man eine Reihe von Gegenständen gefunden, die aus reinem Kupfer bestanden, bezw. einen Kupfergehalt von nahezu 100 % ergaben.

Franz v. Kubingi hatte bereits im Jahre 1861 dieser Ansicht Ausdruck gegeben.*) Einige Jahre später hatte Florian unabhängig von ihm sein Augenmerk den in Ungarn ziemlich häufig auftretenden Kupferalterthümern zugewendet.*) Eine Reihe von Kupferwerkzeugen, die ein Ungar für das Züricher Museum gesammelt hatte, gaben 1863 Ferd. Keller Anlass, als Erster seine Hypothese von einem Kupferalter aufzustellen. *) Seitdem hat diese Annahme ebenso viele Verfechter wie Gegner gefunden.

*) Hampel, Neuere Studien über die Kupferzeit. Budapest 1895. S. 57 und 58.

Haben die chemischen Analysen vorgeschichtlicher Metalllegierungen vieler Länder eine grosse Anzahl von Waffen und Geräthen aus reinem Kupfer ergeben und mehrt sich die Zahl derselben auch stetig, so berechtigt das nicht zu dem Schluss, dass eine Kupferzeit durch ganz Europa sich verbreitet hat, wie dies Much annimmt. Vielmehr wird eine lokale Kupferkultur autochthon und unabhängig von andern Regionen sich überall dort entwickelt haben können, wo die natürlichen Vorbedingungen vorhanden waren, wo es reines Kupfer oder Kupfererze gab, wie Hampel *) dies vom Altaigebirge und vom Ural, von der Insel Cypern, vom Sinai, von Mittelitalien, von den erzreichen italienischen Inseln, auf der iberischen Halbinsel, von England, von den Alpen und der Karpathengegend vermuthet. Da nun in unserer Provinz das Vorhandensein irgend welcher Erze ausgeschlossen und der Ursprung der Metalllegierungen in einem andern Land zu suchen ist, dürfte die Frage, ob es in Schleswig-Holstein Überreste eines Kupferalters giebt und ob dieselben dann zur Annahme eines Kupferalters berechtigen, um so wichtiger und interessanter sein.

Als Stützpunkte für die Annahme eines Kupferalters werden hauptsächlich zwei Einwände in's Feld geführt. Zunächst die Ansicht, dass es unwahrscheinlich, um nicht zu sagen „ungereimt" sei, dass die Menschen zu Anfang Waffen und Geräthe aus einer Mischung zweier Metalle und nicht aus einem einfachen Metalle angefertigt hätten und zweitens als Beleg für diese Ansicht die oben erwähnte Thatsache, dass in manchen Ländern Gegenstände aus fast reinem Kupfer gefunden worden sind. Was den letzteren Punkt anbetrifft, so treten die Kupferfunde aus zinnfreiem Kupfer gegenüber der grossen Anzahl aus Bronze bestehender Objekte, nur sehr vereinzelt auf und meist hier und da in abgelegenen Gebieten und sind nur auf einige Typen von Geräthen beschränkt. Much weist allerdings darauf hin, dass die Umstände für die Erhaltung der Kupfersachen weitaus ungünstiger gewesen sind, als für jene aus Stein, und dass jeder Gegenstand aus ungemischtem Kupfer, der sich trotz der Widrigkeit der Umstände erhalten

*) Hampel. Neuere Studien über die Kupferzeit. S. 91.

hat und in unsere Hände gelangt, eine ungleich grössere Zahl gleichartiger Funde als ein Bronzestück vertritt. *)

Giebt man dies auch zu, so steht doch die unabweisbare Thatsache dem entgegen, dass fast sämmtliche Kupfergegenstände mit Bronzen zusammen gefunden worden sind. Die einzige Ausnahme bildet der Beiltypus Fig. 1. Derselbe zeigt allerdings den für das Bronzealter charakteristischen Stil, gehört aber nach Sophus Müller **) vielleicht einer Zeit an, die vor der Entwickelung des eigentlichen Bronzealters liegt. Für Schleswig-Holstein und Dänemark sind indess diese Aexte fast ausnahmslos Einzelfunde.

Aber auch die Kupferfunde anderer Formen treten weit vereinzelter auf, als Much **) es anzunehmen scheint. Von seinen 490 aufgeführten Funden sind nur 72 analysirt; unter diesen sind 42 mit Bronze gefunden, während von den 418 übrigbleibenden Funden keine Analysen vorliegen, mithin immer die Möglichkeit vorhanden ist, dass hier Bronze vorliegt, weil aus der Farbe der zinnarmen Bronzen keine Schlüsse zu ziehen sind. Ähnlich verhält es sich mit den von Montelius ***) aufgeführten „Altsachen" Schwedens. Von 47 Gegenständen sind 27 analysirt. Davon sind nur vier ganz zinnfrei.

Much sowohl wie Montelius wollen die sehr zinnarmen Bronzen mit zum Kupferalter gerechnet haben und sind der Ansicht, dass man ebensowenig, wie man vom Steine direkt zur Bronze überging, man vom Kupfer direkt zur gewöhnlichen Bronze überging. Montelius †) versucht sogar, eine stufenweise Steigerung des Zinngehaltes festzustellen und zwar derart, dass man, nachdem man eine Zeitlang nur reines Kupfer gebraucht, demselben etwas Zinn zugesetzt habe, welches jedoch 3 % nicht überstieg. Danach sei man zu einer Bronzelegierung

*) M. Much, die Kupferzeit in Europa und ihr Verhältniss zur Kultur der Indogermanen. Jena 1893.

**) Sophus Müller, Ordning af Danmarks Oldsager II Bronzealderen S. 21.

***) Auch die spanischen Funde vergl. H. und L. Siret, Les Premiers Ages du Métal dans le sud-est de l'Espagne. Brüssel 1888.

†) O. Montelius. Findet man in Schweden Ueberreste von einem Kupferalter? Deutsche Uebersetzung von J. Mestorf im Archiv für Anthropologie.

übergegangen, die allerdings noch immer arm an Zinn war, aber doch bis zu 7 % enthalten könne. Erst nachdem man sich lange Zeit hindurch wahrscheinlich dieser zinnarmen Bronze bedient hatte, machte man die Entdeckung, dass ein stärkerer Zinngehalt von ca. 10 % eine noch bessere Bronze ergab. Jüngere typische Formen, die aber immer noch der ersten Periode des Bronzealters angehören, seien jedoch niemals so reich an Zinn, wie die für die Blüthezeit des Bronzealters charakteristische (mit etwa 10 %).

Gegen diese Behauptung sprechen die vorliegenden Analysen, indem es nicht an ausgebildeten Formen fehlt, die weniger als 10 % und zwar bis zu 1,5 % herab (K. S. 2698) zeigen, und umgekehrt finden sich Formen aus dem Anfang der Bronzezeit, welche einen hohen Procentsatz von Zinn enthalten, wie z. B. der Figur 9 abgebildete Celt (K. S. 5240) mit 10 %.

Es ist allerdings eigenthümlich, dass der Zinngehalt der Bronzen so sehr verschieden und wechselnd ist. Bei Gegenständen, welche sehr zinnarm sind, mit 0,02 bis vielleicht 0,1 % liegt die Vermuthung nahe, dass das Zinn nur als Verunreinigung in den zur Herstellung der Bronze verwendeten Kupfererzen sich vorgefunden hat und daher als unbeabsichtigte Beimengung aufzufassen ist. Nun sind aber keine Kupfererze bekannt, und so weit unsere Kenntnisse reichen, auch nie bekannt gewesen, welche Zinn enthalten. Nur in England findet sich in einigen Kupfererzen Zinn. Da aber, wie ich nachher zeigen werde, die Herkunft der zur Darstellung unserer Bronzeobjekte verwendeten Kupfererze auf dem Kontinent zu suchen ist, so wird die Annahme, die geringen Mengen Zinn seien nur Verunreinigungen, für unser Land hinfällig.

Da die Bronzen aber bei jedem Umschmelzen Zinn verlieren, so möchte ich annehmen, dass die zinnarmen Bronzen das Produkt vielfacher Umschmelzungen sind und dass auf diese Weise das Zinn bis auf einen Minimalgehalt reduzirt ist. Berücksichtigt man die im Allgemeinen sehr gelungenen Formen der Alterthümer und die gewiss sehr primitiven Schmelzvorrichtungen, so gewinnt die Annahme an Wahrscheinlichkeit. Die folgenden Versuche mögen über den Zinnverlust einige Anhaltspunkte geben:

Umschmelzungen	Kupfer	Zinn	Differenz
0	90	10	0
1	90,19	9,81	0,19
2	90,61	9,39	0,42
3	91,44	8,56	0,83
4	91,99	8,01	0,55
0	95,0	5,0	0
1	95,08	4,92	0,08
2	95,29	4,71	0,21
3	95,51	4,49	0,22
4	95,52	4,48	0,01
0	98,0	2,0	0
1	98,07	1,93	0,07
2	98,76	1,24	0,69
3	99,03	0,97	0,27
4	99,24	0,76	0,21
5	99,48	0,52	0,24
6	99,5	0,5	0,02
7	99,5	0,5	0

Aus diesen Versuchen ist ersichtlich, dass der Zinnverlust ein nicht unbeträchtlicher ist. Durch den Luftzutritt von oben und durch die Poren des Tiegels oxydirt sich das Zinn schneller als das Kupfer und geht so der Bronze verloren. Ein Theil der gebildeten Oxyde mag in der Bronze bleiben; er würde dann bei der nächsten Umschmelzung den Zinnverlust vergrössern, indem die Legierung poröser geworden ist.

Im Allgemeinen ist der Zinnverlust um so bedeutender, je grösser der Procentgehalt an Zinn. Die erste Umschmelzung giebt nur einen geringen Verlust an Zinn.

Da nun die alte Bronze wahrscheinlich ohne vorherige

Kenntniss der einzelnen Metalle (Kupfer und Zinn) durch directes Zusammenschmelzen von Zinnerz und kiesigem Kupfererz entstanden ist, so wird das Verschmelzen der Erze zu Bronze nach unsicheren und schwankenden Gewichtsverhältnissen der in ihnen enthaltenen beiden Metalle erfolgt sein. Ob dabei jede Absicht gefehlt hat, möchte ich nach den vorliegenden Analysen bestreiten. Der Kupfergehalt der Mischung sinkt allerdings von 98 bis 76 % herab, während der Zinngehalt von den geringsten Spuren bis auf 12 % steigt. Aber die Mehrzahl nicht nur der vorliegenden, sondern der bisher aufgeführten Analysen zeigt ein Schwanken innerhalb engerer Grenzen und zwar Kupfer 80—90%, Zinn 6—10%.

Bei dem Zusatz von Zinn zum Kupfer haben die Alten unstreitbar einen Zweck im Auge gehabt und zwar denjenigen, dem Metall mehr Härte und Widerstandsfähigkeit zu geben, seine Schmelzbarkeit zu erhöhen und damit einen leichteren Guss zu erzielen. Die Verfertiger der Bronzen werden die mannigfaltigsten Versuche angestellt haben, um diesen Zweck zu erreichen; sie werden dem Kupfer so viel des härtenden Zinnerzes zugesetzt haben, bis die Bronze die für den vorliegenden Zweck erforderlichen Eigenschaften besass. Dieser Punkt mag vielleicht vielfach durch das Auge vermittelt sein, indem bei 6 % die Farbe der Bronze schon bedeutend gelblicher wird und bei 10 % kaum noch roth zu nennen ist. Eher allerdings möchte ich annehmen, dass jener Punkt durch jedesmalige Entnahme von Proben, die nach dem Erkalten auf Härte geprüft wurden, festgestellt wurde. Dafür spricht die Thatsache, dass bei Bronzen, welche Antimon von 0,2 % an enthalten, der Zinngehalt durchweg ein sehr geringer ist. Das Antimon wie das Arsen besitzen härtende Eigenschaften in weit grösserem Maasse als das Zinn. Enthielt nun das Kupfererz Antimon, so bedurfte es nur noch einer geringen Menge Zinn, um die gewünschte Härte zu erreichen.

Ich komme später auf diese Erscheinung gelegentlich der Antimonfrage noch zurück.

Da mit 15—20 % Zinn die Brüchigkeit wieder zunimmt, so finden sich unter den prähistorischen Beilen, Aexten und Celten nur wenige, die mehr als 10 % Zinn enthalten, während

eine grosse Anzahl von Schmucksachen, bei denen es weniger auf Widerstandsfähigkeit als auf leichte Schmelzbarkeit und damit leichtere Verarbeitung ankommt, einen sehr hohen Zinngehalt zeigen. Der Zinngehalt bei den Celten und Beilen Schleswig-Holsteins schwankt im Allgemeinen von 2—8 oder 9 %, während z. B. eine von Fellenberg analysirte Fibula von Sieverstedt bei Flensburg 10,68 und zwei in Bordesholm gefundene Ringfragmente 9,88 und 17,15 % Zinn enthalten.

Der zweite Einwand, der für die Annahme eines Kupferalters gemacht worden ist, ist die Unwahrscheinlichkeit, dass die Alten sich zu Anfang einer Mischung zweier Metalle anstatt eines einfachen Metalls bedient hätten. Es bedarf wohl nach dem vorher Gesagten darauf kaum einer Entgegnung, da gegen diese „Ungereimtheit" die Thatsachen sprechen. Ich möchte nur noch auf die technische Unmöglichkeit bei der Allgemeinverwendung des Kupfers hinweisen, indem dieses für den Guss in ausgedehntere und enge Formen wegen seines zu schnellen Erstarrens beim Giessen nicht zu verwenden ist. *) Auch würde die „Ungereimtheit wesentlich wegfallen, wenn es sich vielleicht herausstellen würde, dass das Zinn vor dem Kupfer bekannt gewesen ist, zumal die Verhüttung des Zinnsteins eine weit einfachere ist, als die der kiesigen Kupfererze. Die ältesten bis jetzt analysirten Zinnobjekte fallen allerdings nicht in die ersten Anfänge der Bronzezeit, gehören vielmehr einer etwas späteren Periode an. Es sind dies die Zinngeräthe aus den Skelettgräbern. Trotzdem kann man die Möglichkeit nicht von sich weisen, dass sich noch Gegenstände aus Zinn nachweisen lassen, welche zum mindesten in die erste Bronzezeit, wenn nicht noch früher zu verlegen sind. Dieser Nachweis kann nicht in unserer Provinz geführt werden, sondern muss einem Lande überlassen werden, in welchem Zinnerze vorkommen.

*) v. Haxthausen, der Kupferfund bei Gross-Hebach. Prähistorische Blätter VI., pag. 3. W. Splieth, Über vorgeschichtliche Alterthümer Schleswig-Holsteins. S. 39.

2. Die Nebenbestandtheile der Bronzen.

Es ist im ersten Theil dieser Abhandlung darauf hingewiesen worden, dass eine befriedigende Lösung der eigentlichen antiquarischen Fragen nur durch die Nebenbestandtheile der Bronze zu erzielen ist. Wie man bei der Entscheidung über die Präexistenz eines Kupferalters gerade da, wo die chemische Analyse nur einen sehr geringen Zinngehalt ergab, aus den vorhandenen Nebenbestandtheilen der Bronze seinen Schluss ziehen konnte auf die Herkunft des Erzes, aus dem die Bronze hergestellt war und hieraus wieder feststellen musste, ob der geringe Zinngehalt eine absichtliche oder unabsichtliche Beimengung darstelle, so knüpfen sich an das Vorhandensein und die Art der Nebenbestandtheile der Bronzen eine Reihe weiterer Betrachtungen. Die in fast allen alten Bronzegegenständen sich vorfindenden Beimengungen sind natürlich, mit Ausnahme vielleicht des Antimons, nicht als absichtlich den Legierungen zugesetzt zu betrachten, sondern sind nur Verunreinigungen des Kupfers und des Zinns, welche durch die zur Darstellung verwendeten Erze bedingt sind. Durch den Hüttenprocess werden die das Erz begleitenden Nebenbestandtheile theils mit dem Kupfer und Zinn reducirt und mit ausgeschieden, theils nur bis zu einer bestimmten Grenze entfernt, wie Schwefel, Arsen, Antimon, Eisen. Sie müssen sich demnach in dem schliesslichen Produkte vorfinden und durch die chemische Analyse sich nachweisen lassen. Umgekehrt lassen sich daher aus den Verunreinigungen der Bronzemischungen Schlüsse auf die Herkunft des Erzes und auf dessen Darstellungsweise ziehen.

Die Bronze erfordert als nothwendige Materialien Kupfer und Zinn. Da das Zinn, soweit wir wissen, überall in beträchtlicher Menge nur und ausschliesslich in Form feiner Sauerstoffverbindung, des Zinnsteins (SnO_2) vorkommt, und dasselbe an sich fast rein und ohne Beimengungen ist, da endlich die zur Mischung kommende Zinnmenge verhältnissmässig so klein ist, dass davon selbst grössere Verunreinigungen nur mit einem sehr geringen Bruchtheil in die Legierung eintreten, so schliesst Wibel*)

*) Wibel. Die Cultur der Bronzezeit Nord- und Mittel-Europas. S. 29.

mit vollem Rechte, dass die Verunreinigungen der Bronzen durch diejenigen des benutzten Kupfererzes verursacht werden.

Wollen wir daher aus vorhandenen Nebenbestandtheilen unsere Schlüsse ziehen auf Herkunft und Verarbeitung des Materials, so können wir das nur in Beziehung auf das Kupfer thun.

In den vorliegenden Analysen Schleswig-Holsteinischer Bronzegegenstände finden sich als Verunreinigungen Eisen, Schwefel, Nickel (Cobalt), Zink, Arsen, Antimon, Silber und Blei.

Das Eisen fehlt in keinem der von mir untersuchten Legierungen und tritt in den meisten in bestimmbaren Mengen auf. Silber konnte in sieben Bronzen nachgewiesen werden, davon stammen drei Gegenstände (K. S. 2696—98), eine Spirale, ein Ring und ein Celt aus ein und demselben Depotfund in Grönwohld im Gute Muggesfelde bei Segeberg.

Schwefel konnte mit Sicherheit als Verunreinigung in 19 von mir analysirten Bronzen ermittelt werden; ausserdem enthielten die vier von anderen Analytikern untersuchten Bronzeobjekte Spuren Schwefel. *)

Sehr vereinzelt tritt das Blei auf, während wieder häufiger Zink und Nickel (Cobalt) sich nachweisen liessen.

Eine grössere Anzahl Bronzen ferner enthielt Antimon und Arsen, ersteres bis über 1 %.

Um aus diesen Verunreinigungen einen Schluss zu ziehen auf die Herkunft des verwendeten Kupfererzes, lasse ich zunächst eine Reihe Analysen von den durch Zusammenschmelzen kiesiger Erze heutigen Tages gewonnenen Schwarz- oder Rothkupfersorten folgen, welche für unser Land in Betracht kommen können.

Dieselben sind folgende:

---

*) Eine Fibula aus Sieverstedt bei Flensburg von Fellenberg analysirt, 2 Ringe aus Bordesholm von Wibel analysirt und halbkreisförmiger Draht aus Holstein, analysirt von v. Bibra.

	England	Harz	Mansfeld	Mansfeld	Ungarn	Ungarn	Riechelsdrf.	Norwegen	
Kupfer	92,05	96,18	92,68	93,49	81,31	99,73	92,24	93,10	Kupfer
Zinn	0,2	—	—	—	—	—	—	—	Zinn
Eisen	1,6	0,48	1,93	1,03	4,76	1,03	1,41	3,97	Eisen
Nickel und Cobalt		0,44	0,62	1,25	0,88	0,20	4,15	0,06	Nickel und Cobalt
Silber	—	0,33	0,11	0,03	0,32	0,03	0,10	—	Silber
Blei	—	0,31	1,87	1,49	8,48	0,15	0,89	—	Blei
Zink	—	0,05	1,72	1,47	0,86	—	—	2,00	Zink
Antimon	—	1,21	—	—	0,70	—	—	—	Antimon
Arsen	—	Spuren	—	—	0,88	0,80	–	—	Arsen
Schwefel	4,8	—	0,99	0,99	1,13	—	0,98	0,87	Schwefel

Vergleicht man diese Analysen mit den in den vorliegenden Bronzen auftretenden Verunreinigungen, so liegen zwei Möglichkeiten für den Bezug des Metalls vor. Entweder kann es auf dem Seewege in unser Land gelangt sein, aus England, oder die Herkunft ist auf dem Kontinent zu suchen, in Süddeutschland oder in Ungarn. Die erste Möglichkeit hat wenig Wahrscheinlichkeit für sich. Erstens sprechen die in vielen Objekten sich vorfindenden oft nicht unbeträchtlichen Mengen von Antimon, Arsen, Silber und Zink dagegen. Dann aber schliessen schon die archäologischen Thatsachen, z. B. die Verschiedenheit der Formen in beiden Ländern diese Annahme aus. Vielmehr kommen als Bezugsquelle der Bronze Sachsen, Schlesien, Ungarn, Böhmen und Siebenbürgen in Betracht, vielleicht auch der Harz, obwohl derselbe wenig ergiebig war und dort wohl kaum ein Bergbau in ältester Zeit getrieben wurde. Diese Möglichkeit gewinnt durch die antiquarischen Daten viel an Wahrscheinlichkeit. Ich erinnere nur an die aus Golddraht verfertigten Spiralringe des älteren Bronzealters, die in Hunderten von Funden aus dem skandinavischen Norden, auch aus Schleswig-Holstein, vorliegen und deren Herkunft aus Siebenbürgen, oder den österreichischen Alpenländern nicht angezweifelt werden kann und die wahrscheinlich von Händlern zu uns gebracht und gegen den Bernstein ausgetauscht sein mögen.

Vom Standpunkte des Chemikers lässt sich annehmen, dass die Bronzen, welche Kupfer, Eisen, auch Schwefel enthalten, aus Kupferkiesen ($CuFeS_2$) und aus Buntkupfererzen ($FeCu_3S_3$), vielleicht von Sachsen, stammen, während ich die Herstellung antimonhaltiger Bronzen, namentlich derjenigen, welche neben dem Antimon verschiedene andere Beimengungen, besonders Arsen zeigen, nach Ungarn oder Siebenbürgen verlegen möchte, wo ja Antimonfahlerze (z. B Cu_2 Ag_2 FeZn S mit 30—38 Cu, 1—4 Fe, 1—4 Zn, 22—25 S, 20—29 S und Spuren As) in grossen Mengen sich finden. Zwischen diesen Ländern und der Bernsteinküste haben vermuthlich Handelsbeziehungen bestanden, entweder direct die Elbe herauf in unsere Provinz und längs der Weichsel nach Westpreussen *) oder indirect im Tauschhandel

*) O. Helm. In d. Zeitschr. d. Berl. Gesellsch. f. Ethnologie XXVII. S.1.

von Land zu Land. Das bekunden auch die zahlreichen Bernsteinperlen, welche in Ungarn gefunden sind und welche aus der Zeit bis zum 4. und 5. Jahrhundert vor Christo stammen.

Eine andere Frage ist es freilich, ob vielleicht das Antimon absichtlich zugesetzt ist. Erst in neuester Zeit hat man demselben besondere Beachtung geschenkt, nachdem Helm *) unter den westpreussischen Metalllegierungen eine grosse Anzahl mit einem nicht unbedeutenden Prozentgehalt dieses Metalls angetroffen hatte.

Unter den von ihm analysirten Bronzen der Provinz Westpreussen finden sich zwanzig mit einem Gehalt von 1—4, zwei mit einem solchen von 0,5—1 % Antimon. In mehreren derselben wurde ausserdem Arsen nachgewiesen. Unter den von Hampel **) angeführten Kupferfunden aus Ungarn dagegen zeigen nur zwei einen sehr geringen Antimongehalt. Ebenso fehlt bei den schwedischen ***) und britischen †) Bronzen das Antimon.

Von den bisher untersuchten alten Gegenständen Deutschlands hat mit Ausnahme einer grösseren Zahl westpreussischer und einiger bayrischer keiner wägbare Mengen Antimon, während die römischen und griechischen Legirungen, ebenso auch die der Schweiz, fast durchweg bis zu 1,3 % Antimon enthalten. †)

Die vorliegenden Analysen ergaben 13 antimonhaltige Bronzen, davon 5 mit Spuren, 7 mit einem Gehalt von 0,12—0,85 % und 1 mit einem solchen über 1 %.

Welcher Grund nun liegt vor, dass die in einigen Ländern gefundenen Kupferlegierungen stärker antimonhaltig sind als von anderen Orten?

Drei Möglichkeiten giebt es. Entweder kann Antimon von den Analytikern nicht beachtet oder übersehen sein. Diese Möglichkeit hat wenig Wahrscheinlichkeit für sich, da aus den meisten bereits

---

*) O. Helm. In der Zeitschrift der Berliner Gesellschaft für Ethnologie. XXVII., S 1 und Correspondenzblatt der deutschen Gesellschaft für Anthropologie, Ethnologie und Urgeschichte 1891.

**) O. Montelius. Findet man in Schweden Ueberreste von einem Kupferalter?

***) J. Hampel. Neuere Studien über die Kupferzeit.

†) E. v. Bibra. Die Bronzen und Kupferlegirungen.

vorliegenden Analysen ersichtlich ist, dass auf Antimon geprüft wurde und der Nachweis desselben sehr einfach und leicht ist. Sodann kann es der Kupferlegierung absichtlich zugesetzt sein, um eine grössere Härte der Bronze zu erzielen. Endlich kann es als Verunreinigung durch die Verarbeitung antimonhaltiger Kupfererze in die Bronze gelangt sein.

Die zweite Ansicht vertreten Helm und Hampel.

Letzterer geht noch weiter, indem er sagt: *) „Wenn auch die ferneren Untersuchungen die Beobachtung ergeben werden, dass dem Kupfer Antimon in solcher Menge beigeschlossen ist, dass es wirksam das Kupfer beeinflussen konnte, so wird die Annahme, es sei der Kupfer-Zinn-Mischung eine Kupferantimon-Mischung vorangegangen, welche gleichsam die Bronzekultur vorbereitete, nicht mehr abzuweisen sein. In Ländern wie Ungarn, wo das Antimon bereits in den Kupfererzen erscheint, musste man häufig die Beobachtung machen, dass dessen Anwesenheit den Härtegrad der Erzmischung wesentlich beeinflusste; der fernere Schritt von dieser Beobachtung zu zielbewuster Anwendung konnte dann nicht ausbleiben."

Allerdings hat die Härte der Bronze bei Anwesenheit von Antimon eine Rolle bei der Darstellung derselben gespielt, aber in einem anderen Sinne als Hampel meint. Ich habe im ersten Theil bei der Zinnfrage **) schon auf die auffällige Erscheinung aufmerksam gemacht, dass ein grosser Theil der von mir untersuchten antimonhaltigen Bronzen gegenüber den antimonfreien Legierungen einen verhältnissmässig geringen Zinngehalt zeigt, eine Erscheinung, die um so auffälliger sein muss, da der Zinnverlust beim Umschmelzen der Mischung bei Gegenwart von Antimon meist viel geringer ist als dort, wo das Antimon fehlt. Ein Blick auf die von Helm ***) ausgeführten Analysen zeigt einen ähnlichen Zusammenhang, wie die nachfolgenden Zahlen beweisen mögen:

*) Hampel. Neuere Studien über die Kupferzeit. S. 85.

**) Seite 28 dieser Abhandlung.

***) O. Helm. Zeitschrift der Berliner Gesellschaft für Ethnologie. XXVII. S. 1.

1 Schaftcelt, gefunden bei Klamin im Kreise Putzig.

Zinn 5,84
kein Antimon.

2. Schwertklinge, gefunden in Czapeln, Kreis Danzig:

Zinn 12 %
Arsen Spuren.

3. Bronzespirale, gefunden zu Abbau, Carthaus:

Zinn 14 %
kein Antimon

4. Angelhaken, gefunden bei Putzig, hat wenig Zinn ohne Antimon:

5. Bronzefund von Prüssau, Kreis Neustadt:

Zinn 3,97
Antimon 1,44

6. Bronzefund von Warszenko, Kreis Carthaus, mit 9,35 Zinn und ohne Antimon.

7. Bronzefund von Stegers, Kreis Schlochau:

Zinn 2,68
Antimon 0,82

8. Bronzeringe mit 9,00 Zinn, kein Antimon.

9. Doppelmeissel von Grabau:

Zinn 9,68
Antimon 0,40

bildet die erste Ausnahme.

10. Beil aus Klein-Cyste bei Culm:

Zinn 1,34
Arsen 1,46

11. Bronzefund von Miruschin, Kreis Neustadt:

Zinn 2,88
Antimon 3,43

12. Bronzefund von Gross-Tramken, Kreis Danzig:

Zinn 0,63
Antimon 3,87

13. Bronzespange von Saskozin, Kreis Danzig:

Zinn 6,99
kein Antimon

14. Metallfund von Oliva mit 10 % Zinn, ohne Antimon.

15. Armbrustfibel von Podwitz, Kreis Culm:

Zinn	8,60
Arsen	Spuren

16. Bronzeeimer:

Zinn	5,81

Gussmasse von demselben 14,08, Zinn ohne Antimon.

No. 17 und 18 gehören ihres hohen Zinkgehaltes halber nicht hierher.

19. Dolch aus einem Hügelgrabe bei Bruss im Kreise Konitz:

Zinn	0,18
Arsen	0,24

20. Moorfund von Friedrichsbruch im Kreise Konitz:

Zinn	7,97
Antimon	2,33

bildet die zweite und letzte Ausnahme.

21. Armspangen von Bruss im Kreise Konitz:

Antimon	2,18
Arsen	0,2
Zinn	Spuren

22. Schaftcelt von Bruss:

Zinn	2,04
Antimon	0,37
Arsen	1,07

Ferner gehören als weiterer Beweis hierher ein bei Hageneck in der Schweiz gefundenes Ringfragment von Fellenberg analysirt mit 3,21 % Zinn und 7,49 % Antimon *), ein von Bayard zu Ninive, der alten Hauptstadt des assyrischen Reiches, aufgefundenes Metallstäbchen mit 3,98 % Antimon und 0,11 % Zinn, ein aus dem Nydauer Steinbruch im Kanton Bern entnommener Schaftlappen eines Celtes mit 0,18 % Zinn und 1,07 % Antimon, eine ebendaselbst gefundene Haarnadel mit 1,21 % Zinn und 1,97 % Antimon.

Aus diesen Analysen ersieht man, dass bei Gegenwart von 0,2 % Antimon und mehr, oder auch bei Anwesenheit von Arsen,

*) Wibel, Kultur der Bronzezeit Nord- und Mitteleuropas.

welches gleiche härtende Eigenschaften wie Antimon besitzt, der Zinngehalt der Bronze im Allgemeinen 4 % nicht übersteigt. Dass es Ausnahmen giebt, ist selbstverständlich. Dass viele Bronzen sich vorfinden, welche wenig Zinn und doch kein Antimon enthalten, würde meine Auseinandersetzungen nicht widerlegen. Die Erklärung hierfür habe ich bereits im ersten Theil gegeben.

Aus diesen Wechselerscheinungen zwischen Zinn und Antimon (oder Arsen) lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

Bei der Darstellung der Bronze wurde durch jedesmalige Entnahme von Proben die Legierung auf ihre Eigenschaften geprüft und zwar besonders auf ihre Härte und Widerstandsfähigkeit. Nach diesem Massstab wurde soviel des härtenden Zinnes zugegeben, bis die Bronze die gewünschten Eigenschaften erlangt hatte. Lagen antimon- oder arsenhaltige Kupfererze bei der Bearbeitung vor, so trat die nöthige Härte in Folge der stärker härtenden Eigenschaften des Antimons und des Arsens gegenüber dem Zinn schon früher ein, als bei der Verarbeitung antimon- bezw. arsenfreier Erze, und es bedurfte dann nur noch eines geringen Zinnzusatzes, ohne dass die Verfertiger der Bronze den Grund dieser Erscheinung eingesehen hätten. Das Antimon findet sich demnach bei der prähistorischen Bronze nicht als absichtliche Beimengung, sondern seine Anwesenheit ist bedingt durch die Verarbeitung antimonhaltiger Kupfererze.

Das Schwert von Norby.

(K. S. 5962).

Unter den von dem verstorbenen Professor Pansch im Frühjahr 1884 in einem Grabhügel der Bronzezeit, genannt Moritzenberg, bei Norby, Kirchspiel Rieseby (Kreis Eckernförde) gemachten Ausgrabungen *) findet sich ein Bronzeschwert von 79 cm

*) J. Mestorf, Die Ausgrabungen des † Professor Pansch, in den Mittheilungen des Antropologischen Vereins in Schleswig-Holstein, 3. Heft, Kiel 1890.

Länge, davon 8 cm auf den Griff gerechnet. Die Abbildung und Beschreibung dieses Schwertes sind aus den Mittheilungen des Anthropologischen Vereins in Schleswig-Holstein, 3. Heft, Kiel 1890, Seite 17, zu ersehen. Die näheren Fundumstände sind nach J. Mestorf folgende:

Die Leiche lag zwischen Holzbohlen, die nun zerfallen sind; an Beigaben fanden sich verschiedene Bronzen, worunter ein Schwert; dann viele kleine, mit Metallnieten übersäte Holzstücke, wohl von einem Gefäss herrührend, Kleiderspuren und ein seltsames graues grobkörniges Pulver, welches auf einem Gewebefetzen lag und zwar an einer Stelle mehr nach der Schwertspitze zu, dicht neben der Klinge; unmittelbar mit diesem Pulver zusammen fanden sich, darauf oder darin, Reste eines kleinen Bronzeobjekts (Pincette?) und daneben ein Probirsteinchen mit Meisselschärfe am einen Ende und einfachem Loch zum Durchziehen einer Schnur am andern; dann unter dem Zeug grössere Stücke der grauen Masse und die Enden der Pincette, wahrscheinlich nur in Folge Herabgleitens von dem Fetzen beim Ausräumen des Grabes.

Fräulein Mestorf machte mich besonders aufmerksam auf die äussere Verschiedenheit der Schwertspitze von dem oberen Theile der Schwertklinge. Letzterer besitzt eine dicke grüne Patina mit braunen Flecken, während die Schwertspitze nicht im Geringsten an Bronze, geschweige denn an das Vorhandensein von Kupfer erinnern kann. Fräulein Mestorf sprach die Ansicht aus, dass das Kupfer aus irgend einer Ursache aus der Bronze mit der Zeit verloren gegangen sein müsse, da die Einheitlichkeit und Zusammengehörigkeit der einzelnen Schwerttheile nicht zu bestreiten ist und es auch keinem Zweifel unterliegen kann, dass der Gegenstand aus einem Stück gegossen ist; auch ein Gussfehler ist ausgeschlossen.

In dankenswerther Weise überliess Fräulein Mestorf mir Proben von verschiedenen Theilen der Schwertklinge zur chemischen Untersuchung.

Die Prüfung ergab folgende merkwürdige Resultate, durch welche die Ansicht von Fräulein Mestorf ihre volle Bestätigung fand.

Ich bestimmte zunächst in zwei verschiedenen Stücken des Schwertes das spezifische Gewicht. Das eine Stück, welches der Schwertspitze entnommen war, zeigte ein specifisches Gewicht von 2,7262, während das andere Stück, welches dem oberen Theil der Klinge entstammte, ein solches von 4,0349 ergab. Die erste Probe stellte zerrieben ein grauweisses Pulver dar, in welchem kein metallisches Zinn mehr nachzuweisen war. Bei der Behandlung mit Salpetersäure hinterliess es einen Rückstand von 78,85 %. Die Zinnbestimmung in der Bronze ergab 74,36 % Zinnoxyd, auf Zinnsäure berechnet 85,79 %.

Die zweite Probe von dem oberen Theil der Schwertklinge stellte zerrieben ein dunkelbraunes Pulver dar, sie enthielt neben Zinnsäure noch metallisches Zinn und ergab einen in Salpetersäure unlöslichen Rückstand von 32,13 %.

Die Zinnbestimmung in dieser Probe lässt sich nicht mit der oben angeführten vergleichen, da die Probe neben metallischem Zinn Zinnsäure enthielt. Nur der Vollständigkeit halber führe ich sie hier an.

0,3120 gr Substanz ergaben 0,0760 gr Zinnoxyd, auf Zinn berechnet = 21,27 %.

Ein noch auffälligeres Verhältniss zeigen vier an verschiedenen Proben aus verschiedenen Theilen der Schwertklinge ausgeführte Kupferbestimmungen. Dieselben ergaben ein Abnehmen des Kupfergehaltes nach der Schwertspitze zu, wie folgt:

1. 63,79 %
2. 57,95 %
3. 45,91 %
4. 8,56 %.

In allen Proben wurden Eisen und Thonerde ermittelt. Die Prüfung auf Phosphorsäure fiel negativ aus.

Fragt man sich nun, wie es möglich sein konnte, dass das Kupfer bis zu einem so geringen Procentsatz (von vielleicht 90% auf 8,56 %) verschwinden konnte, so kann man annehmen, dass starke kohlensäurehaltige Wässer über das Schwert gespült und das entstehende basisch-kohlensaure Kupfer, welches immer in Wasser etwas löslich ist, mit fortgenommen haben; auch lässt sich vermuthen, dass die Humussäuren das Kupfer aufgelöst

haben. Mehr oder minder müsste diese Erscheinung dann überall bei Bronzen auftreten, welche in der Erde gefunden sind. Viel eher möchte ich, da ich einen ähnlichen Kupferverlust hauptsächlich bei den Bronzen feststellen konnte, welche aus Gräbern stammen (z. B. K. S. 6125 und K. S. 6997) annehmen, dass das bei der Verwesung der Leiche entstehende Ammoniak das Kupfer allmählig aufgelöst und das Zinn zu Zinnsäure umgewandelt hat und zwar naturgemäss an den dünneren Theilen des Schwertes, also nach der Spitze zu, mehr. Gewissermassen an Stelle des ausscheidenden Kupfers traten Wasserstoff (1 Mol.) und Sauerstoff (30), wodurch die Bronze noch compact geblieben ist. Allerdings ist sie bröckelig und locker genug, hat aber doch trotz des grossen Kupferverlustes völlig ihre Formen bewahrt.

Wenn das Kupfer bis zu dem Grade wie bei dem vorliegenden Schwerte (8 %) verloren gehen konnte, so lässt sich annehmen, dass dasselbe bei einem länger andauernden Verwesungsprozess oder bei Bronzegegenständen von geringer Dicke ganz oder bis zu einem Minimalgehalt verschwinden kann, wie es bei dem auf einem Gewebefetzen neben dem Schwert liegenden grauen Pulver thatsächlich der Fall ist. Dasselbe wurde von Wibel und Olshausen *) als Zinnsäure erkannt; daneben wurden Kupfer und Spuren anderer Elemente nachgewiesen. Wibel hatte die Möglichkeit in Betracht gezogen, dass man es hier mit einem Umwandlungsprodukte der Bronze zu thun habe, indess er liess diese Annahme fallen, weil es kaum verständlich sei, wie etwa 90% Kupfer und 10% Zinn bei der Oxydation einer Bronze fast alles Kupferoxyd (nach Wibels Bestimmung bis auf 4,54 %) hätte entfernt werden können und dabei ein so compactes Zinnoxyd zurückbleiben könne. Er erklärt schliesslich die graue Masse für ein einfaches Oxydationsprodukt des Zinns. derselben Ansicht ist Olshausen *). Indess nach dem bereits Gesagten ist es klar, dass wir nicht ein ursprüngliches Zinnobjekt vor uns haben, sondern dass die Masse ebenfalls ein Umwandlungsprodukt von Bronze ist. Derselbe Vorgang wird sich bei allen Bronze-

*) Olshausen, Chemische Beobachtungen an vorgeschichtlichen Gegenständen. Verhandlungen der Berliner Anthropologischen Gesellschaft 1884 S. 527—530.

gegenständen mehr oder minder abgespielt haben, die aus Gräbern stammen und die während des Verwesungsprozesses direkt neben oder auf der Leiche gelegen haben. Den hohen Zinngehalt bei den Bronzen (K. S. 6125) und (K. S. 6997) schreibe ich ebenfalls einem stattgehabten Kupferverluste zu.

Fassen wir die auf Grund chemischer Analysen prähistorischer Bronzen Schleswig-Holsteins in dieser Abhandlung gewonnenen Resultate zusammen, so hat sich folgendes ergeben:

1. Die Annahme eines zeitlich dem Bronzealter vorangehenden Kupferalters, welches Anspruch auf Gleichberechtigung mit den bereits existirenden Perioden hätte, ist für Schleswig-Holstein ungerechtfertigt.
2. Ist der Zinngehalt in den prähistorischen Bronzen auch sehr schwankend, so hat bei dem Zusatz desselben vermuthlich nicht jedwede Absicht gefehlt, worauf das Wechselverhältniss zwischen Zinn und Antimon deutet. Bronzen mit einem geringen Zinngehalt haben möglicherweise in Folge zahlreicher Umschmelzungen den grössten Teil ihres Zinns verloren.
3. Die zur Darstellung Schleswig-Holsteinischer Bronzen genommenen Kupfererze stammen sehr wahrscheinlich aus Schlesien, Ungarn und Siebenbürgen. Zwischen diesen Ländern und unserer Provinz haben Handelsbeziehungen bestanden, bei denen die Bronzen gegen Bernstein ausgetauscht wurden, entweder direkt die Elbe herunter oder im Tauschhandel von Land zu Land.
4. Das in vielen vorgeschichtlichen Bronzen bis zu 2% sich vorfindende Antimon ist nicht absichtlich der Legierung zugesetzt worden, sondern hat seinen Grund in der Verarbeitung antimonhaltiger Kupfererze.
5. Das bei der Verwesung der Leichen entstehende Ammoniak vermag das Kupfer in den Bronzen mit der Zeit ganz oder bis auf einen Minimalgehalt zu entfernen, wobei das Zinn sich in Zinnsäure verwandelt, ohne das die Objekte selbst ihre Formen einzubüssen brauchen.

Chemischer Theil.

Die chemische Untersuchung an den vorgeschichtlichen Bronzen Schleswig-Holsteins erstreckte sich, wie aus dem ersten Theil dieser Abhandlung ersichtlich ist, auf folgende Elemente:

Zinn, Antimon, Arsen, Blei, Schwefel in dem in Salpetersäure unlöslichen Theil;

Kupfer, Arsen, Blei, Schwefel, Silber, Eisen, Nickel, Cobalt, Zink und Thonerde in dem löslichen Theil.

Da die mir zur Verfügung gestellte Substanzmenge sehr gering war (bis 0,8 gr), so konnte die qualitative Prüfung zunächst nur auf die in grösserer Menge vorhandenen Bestandtheile der Bronze sich erstrecken. Es wurden aber jedes Mal die bei der quantitativen Analyse erhaltenen Niederschläge qualitativ untersucht. So wurde der Kupfersulfürniederschlag und das elektrolytisch ausgeschiedene Kupfer auf Antimon, Arsen, Wismuth, Silber und Blei geprüft. Der Zinnniederschlag konnte ebenfalls Antimon, Arsen und Wismuth enthalten. Bei Anwesenheit von Schwefel fanden sich Spuren Blei als schwefelsaures Blei in dem Zinnniederschlag. Auf Phosphor, Mangan und Cadmium ist nur vereinzelt geprüft worden.

Für die quantitativen Bestimmungen wurden die Bronzespähne im Luftschrank getrocknet; anhaftende durch den Bohrer bedingte Oeltheilchen wurden vorher durch Waschen mit Alkohol und Aether entfernt. Der Gang bei den quantitativen Bestimmungen war folgender:

I. Gegenwart von Kupfer, Zinn, Eisen und Zink oder auch Nickel.

Ein grosser Theil der mir zur Verfügung gestellten Bronzen

bestand, mit Ausnahme vielleicht spurenweiser Beimengungen anderer Bestandtheile, aus Kupfer, Zinn, Eisen, oft auch Zink oder Nickel.

1. In diesem Falle wurde zur quantitativen Bestimmung die Bronze nach sorgfältigem Trocknen bei 105 ° in einer Porzellanschale mit 5—10 ccm Salpetersäure vom spec. Gew. 1,45 und nach und nach mit 5 ccm Wasser versetzt und bis zur erfolgten Zersetzung auf etwa 95 ° erwärmt. Hatte sich das Metall vollständig oder bis auf den weissen Bodensatz in der Säure gelöst, so wurde die Lösung auf dem Wasserbade fast bis zur Trockne verdampft, dann mit Wasser der Rückstand aufgenommen.

2. Das abgeschiedene Zinnoxyd wurde abfiltrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen und nach Einäscherung des Filters und Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure zur Oxydation des bei der Einäscherung reducirten Zinnoxyds in einem Porzellantiegel stark geglüht und zur Wägung gebracht.

Das Eindampfen der Kupferlösung durfte nur soweit geschehen, bis sie anfing, dickflüssig zu werden. Im andern Falle bildete sich nicht selten, wie oft auch schon bei zu starker Erwärmung der Lösungen, basisches Kupfersalz, welches sich weder in Wasser, noch in Salpetersäure löste. Die hellblaue Farbe des Zinnoxydniederschlages gab leicht die Anwesenheit solcher Kupfersalze an. Am besten entfernte man dann diese Spuren durch Waschen des Niederschlags mit verdünntem Ammoniak. Die Bildung des basischen Kupfersalzes trat meist dann ein, wenn nicht unerhebliche Mengen Zinnoxyd in der Legirung vorhanden waren.

Bei stark angegriffenen oder auch stark zinnhaltigen Bronzen blieb nach der Lösung das Zinnoxyd bisweilen als schwammige Masse zurück, welche man leicht mit einem Glasstabe zertheilen konnte.

3. Das Filtrat vom Zinnoxyd wurde mit destillirtem Wasser auf 100 ccm aufgefüllt. Von dieser Lösung wurde jedesmal zu den quantitativen Bestimmungen ein abgemessenes Volumen, meist 25—50 ccm. verwandt.

Das Kupfer wurde entweder electrolytisch oder als Kupfersulfür Cu_2S bestimmt. Im ersteren Falle wurden dann Eisen, Zink und Nickel in einer besonderen Menge bestimmt, im letzteren im Filtrat vom Kupfersulfid, CuS.

4. Zur elektrolytischen Kupferbestimmung wurde das abgemessene Flüssigkeitsvolumen auf dem Wasserbade fast bis zur Trockne verdampft, mit Wasser aufgenommen und in der gewogenen Platinschale mit 100—150 ccm einer kaltgesättigten Ammoniumoxalatlösung versetzt und durch die auf ca. 40 ° erwärmte Lösung ein schwacher galvanischer Strom durchgeleitet, bis eine Probe der Lösung mit Ferrocyankaliumlösung keine Röthung gab.

Zur elektrolytischen Bestimmung wurde ein Volumen der Kupferlösung genommen, welches etwa 0,1 bis 0,15 gr Bronze entsprach. Es genügte zur Abscheidung des Kupfers ein gewöhnliches Bunsenelement Nach 6—8 Stunden war alles Kupfer gefällt. Nach der Wägung des Kupfers wurde das Metall in HNO_3 gelöst und die Lösung auf etwa vorhandene Spuren von Ag. Pb. und Sb. geprüft. Es zeigte sich, dass neben dem Kupfer oft Spuren von Ag in dem Niederschlag sich befanden. Nur in zwei Fällen schieden sich am Kohlepol Spuren von PbO_2 aus.

5. Zur Bestimmung des Kupfers als Cu_2S wurde von dem Filtrat von SnO_2 ein abgemessenes Volumen fast bis zur Trockne unter Zusatz einiger Tropfen conc. Schwefelsäure verdampft, der Rückstand mit verdünnter Salzsäure aufgenommen, das Kupfer durch Schwefelwasserstoff gefällt, filtrirt, gewaschen und im Rosetiegel durch Schwefel im Wasserstoffstrom in Cu_2S übergeführt und bis zum konstanten Gewicht geglüht. Das Kupfersulfür wurde nach der Bestimmung in HNO_3 gelöst und auf etwa vorhandene Spuren anderer Elemente geprüft.

6. Das Filtrat vom Schwefelkupfer wurde nach Verjagung des Schwefelwasserstoffs mit HNO_3 oder auch durch Kaliumchlorat und Salzsäure oxydirt und in demselben das Eisen durch Ammoniak als Hydroxyd gefällt und als Eisenoxyd Fe_2O_3 bestimmt.

7. Enthielt die Bronze ausser obigen Bestandtheilen auch noch Zink, so wurde das Filtrat vom Eisen mit einer wässerigen Auflösung von Natriumacetat und einigen Tropfen Essigsäure versetzt, zum Kochen erhitzt und bis zum Erkalten der Flüssigkeit H_2S eingeleitet. Das abfiltrirte und mit Ammoniumnitratwasser gewaschene Schwefelzink wurde im Roseschen Tiegel nach Analogie der Kupferbestimmung als Cu_2S geglüht und nach dem Erkalten des Tiegels zur Wägung gebracht.

8. Bei Anwesenheit von Nickel oder Kobalt wurde das Filtrat vom Eisen nach Verjagung des H_2S erwärmt und die Menge in etwa 50—60 ccm einer zehnprocentigen Kalilauge, welche in einer Porzellanschale zum Kochen erhitzt war eingetragen, die Menge einige Zeit gekocht, mit Wasser verdünnt und filtrirt. Der Niederschlag von Nickelhydroxydul wurde nach dem Auswaschen in einem Porzellantiegel geglüht und das Nickel als NiO bestimmt.

II. Gegenwart von Kupfer, Zinn (Eisen, Zink, Nickel), Silber, Blei.

Bei Bronzen, welche neben Kupfer u. s. w. auch Silber und Blei enthielten, wurde in der salpetersauren zinnfreien Lösung zunächst das Blei als schwefelsaures Blei, das Silber dann als Chlorsilber gefällt.

1. Bestimmung des Bleis. Das Filtrat vom Zinnoxyd wurde unter Zusatz von einigen Tropfen conc. H_2SO_4 zur Trockne verdampft, bis alle Salpetersäure entfernt war. Der Rückstand wurde mit kaltem Wasser aufgenommen, und ein Drittel Volumen Alkohol hinzugefügt und umgerührt. Vom Bleisulfat wurde abfiltrirt, mit verdünntem Alkohol ausgewaschen und im Porzellantiegel nach Einäscherung des Filters und Ueberführung des reducirten Bleisulfats durch HNO_3 und H_2SO_4 geglüht und gewogen.

Bei Gegenwart von Schwefel fanden sich kleine Mengen von Blei in dem Zinnoxydniederschlag, indem durch die bei der Auflösung der Bronze in HNO_3 entstehende Schwefelsäure Bleisulfat gefällt wurde. Dieses Blei konnte quantitativ nicht bestimmt werden. Ich habe mich damit begnügt, seine Anwesenheit qualitativ nachzuweisen.

2. In der vom Bleisulfat abfiltrirten Flüssigkeit wurde der Alkohol durch Eindampfen auf dem Wasserbade vollständig verjagt und dann der Rückstand nach I weiter behandelt.

3. Silber wurde in der salpetersauren Bronzeauflösung direkt als Chlorsilber durch verd. Salzsäure gefällt und meist auf einem bei 105° getrockneten Filter, (einmal im Tiegel) zur Wägung gebracht.

Das Filtrat vom Silber wurde für die elektrolytische Kupferbestimmung vollständig von Salzsäure durch mehrmaliges Eindampfen auf dem Wasserbade unter Zusatz einiger Tropfen conc. H_2SO_4 befreit und dann nach I weiter behandelt.

III. Schwefel.

Schwefel wurde, stets in einer besonderen Probe bestimmt.

Die Bestimmung des Schwefels, der meist nur in geringer Menge vorhanden war und daher bei der Auflösung der Bronze in conc. HNO_3 in H_2SO_4 übergeführt wurde, wurde in einem abgemessenen, zur Trockne verdampften und in HCl aufgenommenen Volumen des Filtrats vom SnO_2 durch Chlorbarium BaCl in der Hitze als $BaSO_4$ in einem Porzellantiegel nach Einäscherung des Filters und Ueberführung des reducirten BaS in $BaSO_4$ als solches zur Wägung gebracht.

Spuren von Schwefel, welche nicht in Schwefelsäure bei der Auflösung der Bronze übergeführt wurden oder bei Gegenwart von Blei als $PbSO_4$ mit dem Zinnoxydniederschlag gefällt wurden, konnten nicht quantitativ bestimmt werden.

IV. Gegenwart von Antimon, (Arsen) und Zinn.

Es war mir bei den Bronzen, welche neben Zinn noch Antimon und Arsen enthielten, nicht möglich, die letzeren beiden zusammen quantitativ zu bestimmen.

Die zu geringe mir zur Verfügung stehende Substanzmenge gab mir in zwei Fällen, in welchen ich eine Trennung von (Kupfer, Zinn) Antimon und Arsen nach dem Bunsen'schen Verfahren durch Fällen des Antimons in der Kälte mittelst Schwefelwasserstoff und Durchleiten eines Luftstromes versuchte, ganz ungenügende Resultate. Ich musste mich daher bei den Bronzen F. S. 1475 (3), K. S. 866 (4), F. S. 2433 (5), F. S. 1470 (26) C. (27), F. S. (30), K. S. 7383 (36) und K. S. 6506 (38) darauf beschränken, das in grösserer Menge vorhandene Antimon quantitativ zu bestimmen und das meist nur spurenweise vorhandene Arsen bei der Bestimmung ausser Acht zu lassen und nur qualitativ zu ermitteln. Für die Entscheidung archäologischer Fragen dürfte der Arsengehalt der Bronzen wohl kaum irgend eine Rolle spielen, während die Antimonfrage neuerdings immer mehr in den Vordergrund zu treten scheint.

Bei der Auflösung der Bronzen in conc. Salpetersäure nach I, 1 bleibt neben SnO_2 bei Anwesenheit von Antimon auch dieses als H_3SbO_4 Antimonsäure ungelöst zurück.

1. Der von der Flüssigkeit abfiltrirte Rückstand wurde in

einem Tiegel mit etwa der achtfachen Menge festen Aetznatron versetzt und die Masse einige Zeit im Schmelzen erhalten zur Ueberführung des Zinns in Natriumstannat. Die Schmelze wurde nach dem Erkalten mit viel heissem Wasser behandelt, um das zinnsaure Natrium in Lösung zu bringen, dann eine Mischung von 3 Volumen Alkohol und 3 Volumen Wasser zugegeben und nach 24 Stunden vom ungelöst gebliebenen Theil (Natriumantimoniat) abfiltrirt. Dieser wurde dann nach dem Auswaschen mit obiger Mischung in heisser HCl gelöst und das Antimon in der Kälte durch H_2S als Antimonpentasulfid Sb_2S_5 gefällt und als solches auf einem gewogenen und getrockneten Filter nach dem Auswaschen mit Wasser, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und wieder mit Alkohol bestimmt.

2. In dem mit HCl übersättigten Filtrat, welches das Zinn als Natriumstannat enthielt, wurde dieses durch H_2S gefällt. Der Zinnsulfid-Niederschlag wurde nach längerer Zeit abfiltrirt und dann in einem Porzellantiegel durch Rösten und Zugabe von HNO_3 und etwas $(NH_4)_2\ CO_3$ in SnO^2 übergeführt und als solches zur Wägung gebracht.

3. Ergab die quantitative Prüfung nur wenig Antimon oder war der in HNO_3 unlösliche Rückstand gering, so wurde nur das Zinn direkt quantitativ bestimmt und das Antimon, wie folgt, ermittelt.

Der in HNO_3 unlösliche Niederschlag, welcher Zinn als SnO_2 und Antimon als H_3SbO_4 enthielt, wurde in einem gewogenen Porzellantiegel gebracht, das Filter eingeäschert und die Masse bei 105 ° getrocknet und gewogen. Dann wurde sie, wie oben angegeben, weiter behandelt und aus der Differenz der erhaltenen Gesammtmasse ($SnO_2 + H_3\ SbO_4$) und des gefundenen SnO_2 das Antimon berechnet.

Nachstehend folgen die bei den quantitativen Bestimmungen vorgeschichtlicher Bronzen gefundenen Werthe nach der im I. Theil angegebenen Reihenfolge.

1. (F S 1482)

Die qualitative Prüfung ergab: Kupfer, Eisen, Zink und Spuren Schwefel.

Quantitative Bestimmungen: Ang. Substanz 0,4145 gr in 100 ccm Lösung.

Kupferbestimmung I electrolytisch nach $I_{,4}$ 25 ccm = 0,10362 gr

Gefunden Cu 0,1021 = 98,55 %.

Eisenbestimmung nach $I_{,6}$ in 25 ccm = 0,10362 gr.

Gefunden Fe_2O_3 0,0008

Fe_2 0,00056 = 0,54 %.

Zinkbestimmung in 25 ccm = 0,10362 gr.

Gefunden ZnS 0,0002

Zn 0,00012 = 0,12 %.

Eine zweite Kupferbestimmung ergab 98,06 %.

2 (K S 9753)

Die qualitative Prüfung ergab Kupfer, Zinn, Eisen und Spuren Schwefel.

Quantitative Bestimmungen:

0,2655 gr Substanz wurden nach $I_{,1}$ behandelt und das Zinn als Zinnoxyd nach $I_{,2}$ bestimmt, das Filtrat davon auf 100 ccm aufgefüllt.

Die Zinnbestimmung ergab SnO_2 0,0001

Sn 0,00072 = 0,02 %.

Kupferbestimmung elektrolytisch nach $I_{,3}$ in 25 ccm Filtrat = 0,06635 gr. Bronze.

Gefunden Cu 0,0655 = 98,72 %.

Eine zweite Kupferbestimmung ergab 98,54 % Cu.

Eisenbestimmung in 25 ccm Filtrat = 0,06635 gr Substanz nach $I_{,6}$.

Gefunden Fe_2O_3 0,0012

Fe_2 0,00084 = 0,63 %.

3. (F S 1475)

Die qualitative Prüfung ergab Zinn, Kupfer, Antimon, Arsen, Schwefel.

Quantitative Bestimmungen:

0,1698 gr. Bronze wurden wie unter $I_{,1}$ angegeben behandelt, der unlösliche Rückstand, welcher aus SnO_2 und H_3SbO_4 bestand, nach IV weiter bestimmt. Das auf 100 ccm aufgefüllte Filtrat diente zur Bestimmung des Kupfers und des Eisens.

Kupferbestimmung elektrolyt. in 50 ccm Filtrat = 0,0849 gr nach $I_{,4}$.

Gefunden Cu 0,0800 = 94,23 %.

Eisenbestimmung in 50 ccm Filtrat = 0,0849 gr nach $I_{,6}$.

Gefunden Fe_2O_3 0,0007

Fe_2 0,00049 = 0,57 %.

Bestimmungen des in HNO_3 unlöslichen Rückstandes in 0,1698 gr nach IV.

Tiegel und Rückstand 14,8416

„ leer 14,8304

Rückstand 0,0112 = 6,94 %.

Zinnbestimmung in 0,1698 gr dazu.

Gefunden SnO_2 0,0084

Sn 0,0066 = 3,89 %.

Antimonbestimmung in 0,1698 gr nach IV.

Gefunden Sb_2S_5 0,0018

Sb_2 0,00108 = 0,67 %.

Arsen und Schwefel konnten nicht bestimmt werden.

4. (K S 866)

Die qualitative Prüfung ergab Kupfer, Zinn. Antimon, Arsen, Eisen, Silber und Spuren Blei, Schwefel.

Quantitative Bestimmungen:

0,3811 gr der Bronze wurden in HNO_3 gelöst und nach $I_{,1}$ behandelt. Der Rückstand, welcher Sb, As, Sn enthielt, wurde nach IV bestimmt. Von dem auf 100 ccm aufgefüllten Filtrat dienten 50 ccm = 0,1905 gr zur Silberbestimmung, nach II und zugleich zur elektrolytischen

Kupferbestimmung nach I,4. In andern 50 ccm wurde die Schwefelsäure durch $BaCl_2$ nach III gefällt und als $BaSO_4$ der Schwefel bestimmt.

In der mehrmals zur Trockne verdampften und mit verd. HCl aufgenommenen Lösung wurde nach Beseitigung des Kupfers das Eisen bestimmt. Bestimmung des unlöslichen Rückstandes in 0,3811 gr Substanz

Gefunden Rückstand 0,0145 = 11,80 %.

Zinnbestimmung im Rückstand nach IV.

Gefunden SnO_2 0,0339

Sn 0,02661 = 6,95 %

Antimonbestimmung ebenfalls im Rückstand nach IV

Gefunden Sb_2S_5 0,0076

Sb_2 0,00456 = 1,19 %.

Silberbestimmung in 0,1905 gr

Gefunden AgCl 0,0991

Ag 0,07429 = 0,39 %.

Kupferbestimmung in 0,1905 gr elektrolytisch nach I,4

Gefunden Cu 0,1673 = 87,80 %.

Eisenbestimmung in 0,1905 gr nach I,6

Gefunden Fe_2O_3 0,0011

Fe_2 0,00077 = 0,41 %.

Schwefelbestimmung in 0,1905 gr nach IV.

Gefunden $BaSO_4$ 0,0069

S 0,00094 = 0,5 %.

5. (K S 9496)

Die Bronze besteht aus Zinn, Antimon, Kupfer, Eisen, Spuren Zink, Schwefel, Arsen.

Quantitative Bestimmungen:

0,4784 gr Substanz wurden nach I behandelt, der Rückstand (SnO_2 und H_3SbO_4) nach IV getrennt und bestimmt. In 25 ccm des Filtrats = 0,1146 gr Substanz wurde Kupfer nach I,4 elektrolytisch, in weiteren 25 ccm das Eisen nach I,6 ermittelt.

Gefunden Rückstand 0,0238 = 4,99 %.

SnO_2 0,0219

Sn 0,0172 = 3,60 %.

Zink konnte nicht bestimmt werden, Schwefel und Arsen Spuren.

6 (F S 2433)

Die qualitative Prüfung ergab Kupfer, Zinn, Antimon, Silber, Eisen, Nickel, Schwefel, Spuren Arsen und Cobalt.

Quantitative Bestimmungen:

0,6504 gr Bronze wurden in HNO_3 nach $I_{,1}$ gelöst und weiter behandelt. Vom weissen Rückstand, welcher Zinn und Antimon enthielt, wurde abfiltrirt, das Filtrat auf 100 ccm aufgefüllt..

In 25 ccm Filtrat = 0,1626 gr Substanz wurde das Silber durch verd. HCl gefällt und nach $II_{,3}$ bestimmt.

Das Filtrat hiervon diente zur elektrolytischen Kupferbestimmung nach $I_{,4}$. In weiteren 25 ccm Filtrat wurde nach Fällung des Kupfers und Silbers zunächst Eisen nach $I_{,6}$ und Nickel nach $I_{,8}$ bestimmt.

Der Schwefel wurde in 25 ccm Lösung nach III ermittelt.

Die in HNO_3 unlösliche Masse, welche aus Zinn und Antimon bestand, wurde, wie unter IV angegeben, weiter behandelt.

Gefunden Rückstand 0,0200 auf 0,06504 gr Substanz = 3,08 %.

SnO_2	0,0122		
Sn	0,00956	=	1,47 %.
Sb_2S_5	0,0092		
Sb_2	0,00553	=	0,85 %.
AgCl	0,0042		
Ag	0,0032	=	1,98 %.
Cu	0,1509	=	92,79 %.
Fe_2O_3	0,0005		
Fe_2	0,00035	=	0,22 %.
NiO	0,0077		
Ni	0,0061	=	3,7 %.
$BaSO_4$	0,0014		
S	0,0002	=	0,12 %.

7. (F. S. 1410).

Die qualitative Prüfung ergab Kupfer, Zinn, Eisen, Spuren Arsen und Schwefel.

Quantitative Bestimmungen:

In 0,3244 gr. wurde Zinn nach $I_{,2}$ bestimmt.

Gefunden SnO_2 0,0286

Sn 0,02379 = 7,33 %.

In 0,1235 gr wurde Cu nach $I_{,2}$ bestimmt.

Gefunden Cu 0,1110 = 89,87 %.

Eine zweite Zinnbestimmung in 0,1645 gr ang. Substanz ergab

SnO_2 = 0,0153, Sn = 0,012014 = 7,36 %.

In 0,1622 gr wurde nach $I_{,6}$ das Eisen bestimmt.

Gefunden Fe_2O_3 0,0042

Fe_2 0,002315 = 1,43 %.

Die Zinnbestimmung nach $I_{,2}$ in 0,44 55 gr Substanz ergab

Zinnoxyd 0,0564 = 12,66 %.

Zinn 0,04437 = 9,96 %.

In 50 ccm des auf 100 ccm aufgefüllten Filtrats entsprechend 0,22275 gr Bronze wurde das Kupfer nach $I_{,5}$ als Cu_2S und das Eisen nach $I_{,6}$ bestimmt.

Gefunden Cu_2S 0,2131

Cu_2 0,17000 = 9,96 %.

8. (K. S. 867).

Die Bronze enthält Kupfer, Zinn, Eisen, Schwefel, Nickel.

Quantitative Bestimmungen:

0,3684 gr wurden nach $I_{,1}$ behandelt, zunächst das Zinn nach $I_{,2}$ bestimmt, das Filtrat aufgefüllt auf 100 ccm.

50 ccm = 0,1842 gr dienten zur elektrolytischen Kupferbestimmung nach $I_{,4}$, andere 50 ccm zur Eisenbestimmung nach $I_{,6}$ und zugleich zur Nickelbestimmung nach $I_{,8}$.

Gefunden SnO_2 0,0335

Sn 0,026315 = 7,15 %.

Cu 0,169 = 87,74 %.

Fe_2O_3 0,0003

Fe 0,0002 = 0,11 %.

NiO 0,0117

Ni 0,0092 = 0,5 %.

Schwefelbestimmung fehlt.

Eine zweite Zinnbestimmung ergab auf 0,3338 ang. Substanz SnO_2 = 0,0320, Sn = 0,0251 gr = 7,52 %.

9. (K S 5240).

Die qualitative Prüfung ergab Kupfer, Zinn, Eisen, Nickel. Spuren Cobalt.

Quantitative Bestimmungen:

0,2868 gr. Bronze wurden $I_{,1}$ behandelt und das Zinn nach $I_{,2}$ bestimmt, das Filtrat auf 100 ccm aufgefüllt und wie unter I angegeben, weiter behandelt.

Die Zinnbestimmung in 0,2868 gr nach I_2 ergab

SnO_2	0,0402	
Sn	0,03154	= 10,99 %.

Kupferbestimmung in 25 ccm = 0,0717 gr nach $I_{,4}$.

Gefunden Cu	0,0632	= 88,13 %.

Eisenbestimmung in 0,0717 gr nach $I_{,6}$.

Gefunden FeO_3	0,0006	
Fe_2	0,0004	= 0,58 %.

Nickelbestimmung in 0,0717 gr nach I,8

Gefunden NiO	0,0002	
Ni	0,00015	= 0,2 %.

10. (B).

Die Bronze enthält Kupfer, Zinn, Eisen und Spuren von Antimon und Arsen.

Quantitative Bestimmungen: In 0,2557 gr, welche nach I,1 behandelt wurden, wurde das Zinn nach $I_{,2}$, in 20 ccm Filtrat = 0,05114 gr Kupfer nach I,4 und Eisen nach I,6 bestimmt.

Gefunden SnO_2	0,0506	
Sn	0,01617	= 6,32 %.
Cu	0,0474	= 91,90 %.
Fe_2O_3	0,0007	
Fe_2	0,0005	= 0,95 %.

11. (K. S. 4366).

Die qualitative Prüfung ergab Kupfer, Zinn, Eisen, Spuren Arsen.

Quantitative Bestimmungen: In 0,4142 gr Substanz

wurde Zinn nach I,1 und I,2 bestimmt. Das auf 100 ccm aufgefüllte Filtrat diente zur Bestimmung der andern Metalle, wie unter I. angegeben.

Die Zinnbestimmung in 0,4141 gr ergab:

	SnO_2	0,0420
	Sn	0,03298 = 7,95 %.

Kupferbestimmung elektrolytisch nach I,4 in 25 ccm = 0,10355 gr

Gefunden	Cu	0,0937 = 90,40 %.

Eine Zinnbestimmung II ergab 8,21 % Zinn.

Eisenbestimmung in 25 ccm = 0,1036 gr.

Gefunden	Fe_2O_3	0,0005
	Fe_2	0,0004 = 0,35%.

12. (K. S. 5570).

Die qualitative Prüfung ergab Kupfer, Zinn, Eisen.

Quantitative Bestimmungen: 0,4411 gr Bronze wurde in HNO_3 gelöst und nach I,1 behandelt. Das abgeschiedene Zinnoxyd wurde nach I,2 bestimmt. Das Filtrat auf 100 ccm aufgefüllt.

In 50 ccm Filtrat, entsprechend 0,2205 gr Substanz wurde das Kupfer als Sulfür nach I,5 bestimmt.

Gefunden	SnO_2	0,0166
	Sn	0,01306 = 2,96 %.
	Cu_2S	0,2699
		0,21507 = 97,51%.

Eisen ist nicht bestimmt worden.

13 (F. S. 1481).

Die qualitative Prüfung ergab Zinn, Kupfer, Eisen, Spuren Antimon, Arsen und Zink.

Quantitative Bestimmungen: 0,4027 gr wurden nach I,1 behandelt und das abgeschiedene Zinnoxyd nach I,2 zur Wägung gebracht. Von dem auf 100 ccm aufgefüllten Filtrat dienten 25 ccm = 0,1007 gr zur elektrolytischen Kupferbestimmung nach I,4, 50 ccm zur Eisenbestimmung nach I,6.

Gefunden	SnO_2	0,0384
	Sn	0,03015 = 7,49 %.

Cu	0,0925	= 91,85 %.
Fe_2O_3	0,0017	
Fe_2	0,00119	= 0,59 %.

14. (K. S. 148?).

Die qualitative Prüfung ergab Kupfer, Zinn, Eisen, Schwefel, Spuren Arsen, Antimon.

Quantitative Bestimmungen: In 0,3997 gr, welche nach I,1 behandelt wurden, wurde Zinn nach I,2, in 25 ccm Filtrat = 0,0999 gr Kupfer nach I,4 und in 20 ccm = 0,07994 gr Eisen nach $I_{,6}$ bestimmt.

Gefunden SnO_2	0,04845	
Sn		= 9,56 %.
Cu	0,0856	= 85,66 %.
Fe_2O_3	0,0023	
Fe_2	0,00161	= 2,01 %.

15. (K. S. 8815).

Die qualitative Prüfung ergab Kupfer, Zinn und Eisen.

Quantitative Bestimmung: Die erhaltenen Proben waren zum Theil stark oxydirt, zum Theil bestanden sie aus reinem Metall. Die Analysen ergaben demnach abweichende Resultate.

Eine Zinnbestimmung nach I,2 ergab in 0,5527 gr Substanz 0,0511 gr SnO_2 entsprechend Zinn = 0,0462 = 8,36% . Die Kupferbestimmung in 50 ccm des auf 100 ccm aufgefüllten Filtrates = 0,27635 gr ergab Cu_2S = O,307 entsprechend Cu = 0,2511 = 90,84 %.

Eine Zinnbestimmung II in einer zweiten Probe ergab in 0,5652 gr 7,36 % Zinn. Die elektrolytische Kupferbestimmung nach I,4 dazu in 20 ccm Filtrat 82,80 % Cu, die Eisenbestimmung nach I,6 in einem gleichen Volumen 1,86 % Fe.

16. (K. S. 2035).

Die Bronze enthält Kupfer, Zinn, Eisen.

Quantitative Bestimmungen: 0,4624 gr Substanz wurden nach I,1 behandelt, das Zinn nach $I_{,2}$, in 25 ccm = 0,1156 gr Substanz des auf 100 ccm aufgefüllten Filtrats das

Kupfer elektrolytisch nach I,4 und in weiteren 25 ccm das Eisen nach I,6 bestimmt.

Gefunden	SnO_2	0,0410	
	Sn	0,032195	= 6,96 %.
	Cu	0,1035	= 89,53 %.
	Cu_2S	0,1329	
	Cu_2	0,1059	= 91,56 %.
	Fe_2O_3	0,0005	
	Fe_2	0,00035	= 0,3 %.

Eine Zinnbestimmung II in 0,4118 gr Substanz ergab SnO_2 = 0,0387, Sn = 0,03046 = 7,39 %.

17. (K. S. 6019).

Die qualitative Prüfung ergab Kupfer, Zinn, Eisen.

Quantitative Bestimmungen: In 0,2249 gr wurde das Zinn nach I,2 bestimmt. In 50 ccm des auf 100 ccm aufgefüllten Filtrates entsprechend 0,11245 gr Substanz wurde Cu elektrolytisch nach I,4, in weiteren 50 ccm Eisen nach I,6 bestimmt.

Gefunden	SnO_2	0,0212	
	Sn	0,01665	= 7,40 %.
	Cu	0,1010	= 89,77 %.
	Fe_2O_3	0,0007	
	Fe_2	0,00049	= 0,43 %.

18. (K. S. 7402)

Die qualitative Prüfung ergab Kupfer, Zinn, Eisen, Spuren Nickel.

Quantitative Bestimmungen: In 0,3623 gr Bronze wurde Zinn nach $I_{,1}$ und $I_{,2}$ bestimmt. Das auf 100 ccm aufgefüllte Filtrat diente zur Bestimmung der andern Metalle.

Die Zinnbestimmung ergab

	SnO_2	0,0293
	Sn	0,02307 = 6,36 %.

Kupferbestimmung elektrolytisch nach $I_{,4}$ in 20 ccm Filtrat entsprechend 0,07246 gr

Gefunden	Cu	0,0672 = 92,74 %.

Eisenbestimmung nach $I_{,6}$ in 50 ccm = 0,1813 gr.

Gefunden Fe_2O_3 0,0026
Fe_2 0,0018 = 0,99 %.

Eine zweite Kupferbestimmung als Cu_2S nach $I_{,5}$ ergab 92,64 % Cu, eine zweite Zinnbestimmung nach $I_{,2}$ 6,09 % Zinn.

19. (K. S. 6173)

Die Bronze enthält Kupfer, Zinn, Eisen und Spuren Wismuth.

Quantitative Bestimmungen: 0,3826 gr Substanz wurden nach $I_{,1}$ gelöst, in dieser Menge das Zinn nach $I_{,2}$ bestimmt.

In 0,1913 gr (50 ccm) wurde Kupfer als Cu_2S nach $I_{,5}$ und im Filtrat davon Eisen nach $I_{,6}$ ermittelt.

Gefunden SnO_2 0,0380
Sn 0,02989 = 7,81 %.

Die Kupferbestimmung ergab 86,46 % und ist sehr wahrscheinlich zu niedrig gefunden. Wegen Mangel an Substanz konnte eine zweite Kupferbestimmung nicht ausgeführt werden.

20. (K. S. 6164a)

Der Celt besteht aus Kupfer, Zinn, Eisen, und Spuren Ni.

Quantitative Bestimmungen: In 0,5274 wurde das Zinn nach $I_{,1}$ und $I_{,2}$, in 50 ccm des auf 100 ccm aufgefüllten Fitrats entsprechend 0,2637 gr das Kupfer als Cu_2S nach $I_{,5}$ bestimmt.

Gefunden SnO_2 0,0583
Sn 0,04586 = 8,69 %.
Cu_2S 0,3048
Cu_2 0,24306 = 92,18%.

21. (K. S. 6164b)

Der Armring besteht aus Kupfer, Zinn, Eisen und Schwefel.

Quantitative Bestimmungen: In 0,1784 gr wurde das Zinn bestimmt nach $I_{,1}$ und $I_{,2}$.

In andern 0,4762 gr Substanz wurde dasselbe ebenso nach $I_{,2}$ ermittelt und in 50 ccm des auf 100 ccm aufgefüllten Filtrats entsprechend 0,2381 gr das Kupfer als Cu_2S nach $I_{,5}$ bestimmt.

Gefunden SnO_2 0,0519
Sn 0,04083 = 8,57 %.
Cu_2S 0,2715
Cu_2 0,2165 = 90,93 %.

22. (Wdg. 555)

Die Bronze enthält Kupfer, Zinn und Eisen.

Zur quantitativen Bestimmung dieser Elemente wurden 0,4446 gr Bronze in HNO_3 vom spec. Gewicht gelöst und wie unter I angegeben, weiter behandelt.

Die Zinnbestimmung nach $I_{,2}$ in 0,4446 gr ergab

	SnO_2	0,0313
	Sn	0,02462 = 5,53 %.

Zur Kupferbestimmung als Cu_2S nach $I_{,5}$ wurden 50 ccm = 0,2223 gr Substanz genommen.

Gefunden	Cu_2S	0,2643
	Cu_2	0,21077 = 94,76 %.

Eisen konnte nicht bestimmt werden.

23. (F. S. 1478)

Die qualitative Prüfung ergab Kupfer, Zinn, Eisen, Zink.

Quantitative Bestimmungen: In 0,3033 gr Substanz wurde Zinn nach $I_{,1}$ und $I_{,2}$ ermittelt.

Gefunden	SnO_2	0,0243
	Sn	0,07905 = 6,28 %.

Weitere 0,2139 gr Bronze dienten zur Bestimmung der andern Metalle. Von der vom Zinnoxyd abfiltrirten und nach $I_{,2}$ weiter behandelten Lösung wurden 50 ccm = 0,10695 gr zur elektrolytischen Bestimmung nach $I_{,4}$ genommen, in den andern 50 ccm wurden Eisen nach $I_{,6}$ und Zink *) bestimmt.

Gefunden	Cu	0,0995 = 93,03 %.

*) Das Zink wurde in diesem einzigen Falle als ZnO bestimmt, indem es als oxalsaures Salz abgeschieden wurde, durch Gähren in Zinnoxyd übergeführt wurde. (Classen, Zeitschrift für analyt. Chemie 18 . . 189 .

24. (A.)

Die Bronze enthält Kupfer, Zinn, Eisen, Schwefel.

Quantitative Bestimmungen: In 0,3949 gr wurde das Zinn nach $I_{,2}$ bestimmt. In 25 ccm = 0,098723 gr des auf 100 ccm aufgefüllten Filtrats wurde das Kupfer elektrolytisch nach $I_{,4}$, das Eisen in weiteren 25 ccm nach $I_{,6}$ ermittelt.

Gefunden	SnO_2	0,02921	
	Sn	0,02292 =	5,81 %.
	Cu	0,0896 =	90,76 %.
	Fe_2O_3	0,017	
	Fe_2	0,01197 =	1,21 %.

25. (Wdg. 556.)

Die Bronze enthält Kupfer, Zinn und Eisen.

Quantitative Bestimmungen: In 0,5131 wurde das Zinn als SnO_2 nach $I_{,2}$ bestimmt.

Gefunden	SnO_2	0,0515	
	Sn	0,04051 =	7,89 %.

Weitere 0,1782 gr wurden wie unter I angegeben, behandelt, vom Zinnoxyd abfiltrirt und von dem auf 100 ccm aufgefüllten Filtrat 50 ccm = 0,0891 zur elektrolytischen Kupferbestimmung nach $I_{,4}$ genommen:

Gefunden	Cu	0,0818 =	91,80 %.

Eisen aus der Differenz berechnet.

26. (K. S. 7940.)

Die Bronze enthält Kupfer Zinn, Spuren Eisen und Schwefel.

Quantitative Bestimmungen: 0,1280 gr Substanz wurden nach $I_{,1}$ gelöst, in dieser Menge das Zinn nach $I_{,2}$ bestimmt. Das Kupfer wurde in 50 ccm des auf 100 ccm aufgefüllten Filtrats entsprechend 0,0640 gr. Substanz als Cu_2S nach $I_{,5}$ bestimmt.

Gefunden	SnO_2	0,0048	
	Sn	0,00378 =	2,95 %.
	Cu_2S	0,0779	
	Cu_2	0,06213 =	9707 %.

27. (F. S. 1470).

Die qualitative Prüfung ergab Zinn, Antimon, Arsen, Kupfer, Eisen, Nickel.

Quantitative Bestimmungen: Der unlösliche Rückstand bei der Auflösung von 0,3836 gr Bronze in HNO_3, welcher Zinn, Antimon und Arsen enthielt, wurde nach IV bestimmt.

Von dem auf 100 ccm aufgefüllten Filtrat dienten 50 ccm = 0,1918 gr zur elektrolytischen Kupferbestimmung nach I,4, weitere 50 ccm zur Eisen- und Nickelbestimmung nach I,6 resp I,8.

Die Bestimmung des in HNO_3 unlöslichen Rückstandes ergab

0,0346 auf 0,3836 gr angewandte Substanz = 9,53 %.

Gefunden SnO_2	0,0331	
Sn	0,026	= 6,78 %.

Antimon wurde aus der Differenz des Gesammtrückstandes und des Zinnoxyds als H_3SbO_4 berechnet:

Gesammtrückstand	9,53 %.
Zinnoxyd	8,63
H_3SbO_4	0,90
Sb	0,57 %.

Die elektrolytische Kupferbestimmung ergab:

Cu	0,1745	= 90,98 %.

Die Eisenbestimmung

Fe_2O_3	0,0008	
Fe_2	0,00059	= 0,31 %.

die Nickelbestimmung

NiO	0,0007	
Ni	0,00055	= 0,28 %.

28. (C).

Die qualitative Prüfung ergab Kupfer, Zinn, Antimon, Eisen und Spuren von Schwefel.

Quantitative Bestimmungen: 0,3527 gr wurden, wie unter I angegeben, behandelt, der Rückstand welcher aus SnO_2, und H_3SbO_4 bestand nach IV bestimmt, in 50 ccm Filtrat = 0,17635 gr das Kupfer elektrolytisch nach I,4 ausgeschieden und in weiteren 50 ccm das Eisen nach I,6 bestimmt.

Gefunden Rückstand 0,0410 = 11,62 %.

Antimon wurde aus der Differenz des in HNO_3 unlöslichen Rückstandes und des Zinnoxyds berechnet.

Rückstand	11,62 %.	
Zinnoxyd	10,71	
H_3SbO_4	0,91 %.	
Sb	0,58 %.	
Gefunden Cu	0,1600	= 89,57 %.
Fe_2O_3	0,0018	
Fe_2	0,00127	= 0,72 %.

29. (F. S. 1474).

Die Bronze enthielt Kupfer, Zinn, Eisen, Zink.

Quantitative Bestimmungen: 0,3194 gr Substanz wurden nach I,1 behandelt, Zinn nach I,2, Kupfer nach I,4, Eisen nach I,6 und endlich Zink nach I,7 bestimmt.

Die Zinnbestimmung in 0,3194 gr Substanz ergab

SnO_2	0,0345	
Sn	0,02701	= 8,55 %.

Die Kupferbestimmung in 25 ccm = 0,07985 gr

Cu	0,0701	= 87,79 %.

Die Eisenbestimmung in 0,07985 gr Substanz

Fe_2O_3	0,0024	
Fe_2	0,00168	= 2,63 %.

Die Zinkbestimmung in 0,07985 gr

ZnS	0,0003	
Zn	0,00019	= 0,23 %.

30. (K. S. 6997).

Die qualitative Prüfung ergab Kupfer, Zinn, Eisen, Spuren von Antimon.

In 0,3149 gr der stark oxydirten Bronze wurde das Zinn nach I,2 bestimmt.

Gefunden	SnO_2	0,0824	
	Sn	0,06473	= 20,55 %

Eine zweite Menge von 0,1140 gr wurde nach dem Trocknen im Luftschrank bei 105 ° in einem Tiegel auf 145 ° erwärmt. Dabei fand ein Gewichtsverlust statt:

Tiegel + Substanz vor dem Erhitzen auf 145 %		6,5190
nach dem Erhitzen		6,5145
Verlust	0,0045 gr	= 3,94 %.

Die Menge wurde erhitzt auf 200 ° im Trockenschrank. Dabei trat weitere Gewichtsabnahme ein.

Tiegel vor dem Erwärmen auf 200 ° 6,5145
nach dem „ „ 6,5069

Verlust 0,0016 gr = 6,15 %

Bei weiterem Erhitzen der Substanz ballte sie sich zu schwarzen Kügelchen zusammen und nahm an Gewicht wieder zu.

Die Substanz wurde mit HNO_3 nach I behandelt und der unlösliche Rückstand bestimmt.

Gefunden Rückstand 0,0448 = 39,38 %
auf Sn berechnet = 30,29 % *)

Die elektrolytische Kupferbestimmung nach I,4 in 50 ccm Filtrat = 0,0570 gr Substanz ergab ca 0,0234 = 41,05 %
Gefunden Fe_2O_3 0,0028
Fe_2 0,00196 = 3,44 %

Eine dritte Probe ergab völlig andere Resultate. Diese Probe war bedeutend weniger oxydirt.

0,2761 gr davon ergaben Zinnoxyd 0,0102 = 2,90 %. In 0,13805 gr Substanz ergab die elektrolytische Kupferbestimmung 0,1201 gr = 86,97 % Cu.

31. (F. S).

Die qualitative Prüfung ergab Kupfer, Zinn, Eisen, Nickel, Zink, Schwefel, Spuren von Antimon und Arsen.

Quantitative Bestimmungen. In 0,4350 gr Bronze, welche nach I,1 behandelt wurde, ward zunächst das Zinn als SnO_2 nach I,2 bestimmt. Das auf 100 ccm aufgefüllte Filtrat diente zur Bestimmung der übrigen Metalle nach I,3.

Die Zinnbestimmung ergab SnO_2 0,0515
Sn 0,04044 = 9,29 %.

Die elektolytische Kupferbestimmung nach I,4 in 25 ccm Filtrat = 0,10875 gr Bronze ergab Cu 0,0945 = 86,90 %.

Eisenbestimmung in 25 ccm nach I,6
Gefunden Fe_2O_3 0,0006
Fe 0,000435 = 0,40 %.

*) Eine Erklärung für den hohen Zinngehalt dieses Schaftceltes habe ich im I. Theil gegeben.

Nickelbestimmung in 25 ccm nach I,8

Gefunden NiO 0,0005

Ni 0,00039 = 0,22 %.

Zinkbestimmung in 25 ccm nach I,9

Gefunden ZnS 0,0008

Zn 0,00054 = 0,49%.

32. (K. S. 2696).

Die Bronze besteht aus Kupfer, Zinn, Eisen, Silber.

Quantitative Bestimmungen. In 0,4564 gr Bronze wurde nach I,2 das Zinn bestimmt. Dieselbe Menge diente zur Kupferbestimmung als Cu_2S nach I,5. Eisen aus der Differenz. Silber Spuren.

Gefunden SnO_2 0,0339

Sn 0,02665 = 5,83 %.

Cu_2S 0,5398

Cu_2 0,4304 = 94,09 %.

33. (K. S. 2967).

Die Bronze enthält Kupfer, Zinn, Silber, Spuren von Eisen und Blei.

Quantitative Bestimmung wie 31.

Die Zinnbestimmung in 0,3131 gr nach I,2 ergab

SnO_2 0,0251

Sn 0,01974 = 6,35 %.

Die Kupferbestimmung als Cu_2S 0,1847

Cu_2 0,1473 = 94,06 %.

Die Silberbestimmung in 50 ccm nach II,3

AgCl 0,0647

Ag 0,0485 = 0,31 %.

34. (K. S. 2698).

Die qualitative Prüfung der Bronze ergab Kupfer, Zinn, Silber, Spuren von Eisen, Schwefel und Blei.

Quantitative Bestimmungen: 0,1001 gr wurden nach I,1 behandelt und zunächst das Zinn als SnO_2 nach I,2 bestimmt.

Gefunden SnO_2 0,0016

Sn 0,00126 = 1,25 %.

Das Filtrat wurde mit HCl versetzt und das Chlorsilber nach II,3 bestimmt.

Gefunden	AgCl	0,0072	
	Ag	0,0054 =	0,54 %.

Das Filtrat vom Chlorsilber wurde nach II,8 von Salzsäure befreit, auf 100 ccm aufgefüllt und zur elektrolytischen Kupferbestimmung 50 ccm verwandt, entsprechend 0,05005 gr.

Gefunden Cu 0,0488 = 97,52 %.

35. (F. S. 3101).

Die Bronze enthält Kupfer, Zinn, Eisen, Spuren Zink.

Quantitative Bestimmungen: In 0,3977 gr, welche nach I,1 behandelt wurden, wurde das Zinn nach I,2, in 20 ccm = 0,07954 gr des auf 100 ccm aufgefüllten Filtrats, das Kupfer nach I,4 und Eisen nach I,6 bestimmt.

Gefunden	SnO_2	0,0287	
	Sn	0,02258 =	5,68 %.
	CuI	0,0736 =	92,53 %.
	CuII	0,0746 =	93,79 %.
	Mittel	=	93,16 %.
	Fe_2O_3	0,0003	
	Fe_2	0,00021 =	0,26 %.

36. (K. S. 6125).

Die qualitative Prüfung ergab Kupfer, Zinn, Eisen.

Quantitative Bestimmungen: Da die Bronze stark oxydirt war (graue Masse) *) wurde zunächst der Gewichtsverlust bestimmt wie unter Nr. 30 (K. S. 6997) angegeben.

	Ang. Subst.	0,4455 gr
Tiegel vor dem Erhitzen auf 145°		9,2917
„ nach „ „ „		9,2607
	Verlust	0,0310 gr = 6,96 %.

Die Zinnbestimmung in 0,0564 gr ergab

Zinnoxyd	0,0564 =	12,66 %.
Zinn	=	9,96 %.

Die Kupferbestimmmung in 50 ccm = 0,2228 gr

Cu_2S 0,2131 = 76,33 % Cu.

*) Es findet sich bei diesem Celt dieselbe Erscheinung wie bei K. S. 6997 und wie bei dem Schwert von Norby. Siehe dort.

Die Eisenbestimmung 0,7066 gr

Fe_2O_3 = 2,22 % Fe.

37. (K. S. 7383).

Die Qualitative Prüfung ergab Kupfer, Zinn, Antimon, Eisen, Nickel, Schwefel.

Quantitative Bestimmungen: 0,6452 gr Substanz wurden nach $I_{,1}$ behandelt, der Rückstand, welcher aus Zinn und Spuren Antimon bestand, geglüht und als SnO^2 berechnet. Von dem auf 100 ccm aufgefüllten Filtrat wurden 25 ccm zur elektrolytischen Kupferbestimmung nach $I_{,4}$ genommen, in weitern 25 ccm wurde Eisen nach $I_{,6}$ und Nickel nach $I_{,8}$ bestimmt.

Gefunden SnO_2	0,0796	
	0,06251	= 9,67 %.
Cu	0,1425	= 88,34 %.
Fe_2O_3	0,0005	
Fe	0,00042	= 0,26 %.
NiO	0,0010	
Ni	0,00078	= 0,47 %.

Antimon ist nicht bestimmt worden.

38. (F. S. 1476).

Die quantitative Prüfung ergab Kupfer, Zinn, Eisen, Spuren von Zink, Schwefel.

Quantitative Bestimmungen: In 0,2951 gr Bronze wurde Zinn nach $I_{,1}$ und $I_{,2}$ bestimmt.

Gefunden SnO_2	0,0318	
Sn	0,025	= 8,47 %.

Eine zweite Zinnbestimmung ergab in 0,4047 gr 0,0377 gr SnO_2 = 0,02962 Zinn = 7,32 %.

50 ccm vom Eiltrat entsprechend 0,20235 gr Bronze dienten zur Eisenbestimmung nach $I_{,6}$.

Gefunden Fe_2O_3	0,0059	
Fe_2	0,00413	= 2,05 %.

39. (K. S. 6506).

Die Bronze enthält Zinn, Antimon, Arsen, Kupfer, Eisen, Silber, Blei, Schwefel.

Quantitative Bestimmungen: 0,6825 gr wurden in HNO_3 nach $I_{,1}$ gelöst, der Rückstand, welcher das Zinn und Antimon enthielt, nach IV behandelt. Von dem auf 100 ccm aufgefüllten Filtrat dienten 25 ccm = 0,17065 gr zur Silberbestimmung nach $II_{,3}$ und zur elektrolytischen Kupferbestimmung nach $I_{,4}$. In andern 25 ccm wurde das Blei nach $II_{,1}$ und $II_{,2}$ und zugleich nach $I_{,6}$ das Eisen bestimmt.

Gefunden Rückstand	0,0137		
auf 0,6825 ang Substanz		=	2,07 %.
SO_2	0,0127		
Sn	0,0093	=	1,36 %.
Sb_2S_5	0,0073		
Sb_2	0,00438	=	0,64 %.
Cu	0,1630	=	95,48 %.
Fe_2O_3	0,0005		
Fe_2	0,00035	=	0,21 %.
AgCe	0,0003		
Ag	0,0002	=	0,13 %.
$PbSO_4$	0,0023		
Pb	0,00156	=	0,81 %.

40. (K. S. 925).

Die Bronze enthält Kupfer, Zinn Eisen, Schwefel und Spuren Blei.

Quantitative Bestimmungen: 0,2596 gr wurden in HNO_3 gelöst und nach $I_{,1}$ behandelt und das Zinn nach $I_{,2}$ bestimmt. In 50 ccm des auf 100 ccm aufgefüllten Filtrats entsprechend 0,1298 gr Substanz wurde Kupfer elektrolytisch nach $I_{,4}$, in weitern 50 ccm der Schwefel nach III und das Eisen nach $I_{,6}$ bestimmt.

Gefunden SnO_2	0,0269		
Sn	0,0211	=	8,14 %.
Cu	0,1140	=	87,83 %.
Fe_2	0,00119	=	0,92 %.
$BaSO_4$	0,0057		
S	0,0078	=	0,60 %.

Eine Zinnbestimmung II ergab auf 0,4148 Substanz Zinnoxyd 0,0513, Zinn = 0,40028 = 9,65 %. Der Niederschlag enthielt etwas Blei.

41. (K. S. 5569).

Die qualitative Prüfung ergab Kupfer, Zinn, Silber, Eisen, Schwefel.

Quantitative Bestimmungen. In 0,2608 gr Bronze wurde zunächst das Zinn nach $I_{,2}$ bestimmt. Von dem auf 100 ccm aufgefüllten Filtrat dienten 50 ccm = 0,1304 gr zur Silberbestimmung nach $II_{,3}$ und zugleich zur Eisenbestimmung nach $I_{,6}$.

In 25 ccm entsprechend 0,0652 gr wurde Kupfer elektrolytisch nach I,4 bestimmt.

Gefunden	SnO_2	0,0243	
	Sn	0,01908	= 7,32 %.
	Cu + Ag.	0,0587	= 90,03 %
	Ag.	0,35	
	Cu		= 89,68 %.
	AgCl	0,0006	
	Ag	0,0005	= 0,38 %.
	Fe_2O_3	0,0021	
	Fe_2	0,00147	= 1,12 %.

42. (K. S. 1430).

Die quantitative Prüfung ergab Kupfer, Zinn, Spuren von Eisen, Arsen, Antimon und Schwefel.

Quantitative Bestimmungen: In 0,1052 gr Bronze wurde Zinn nach I,2 in 25 ccm Filtrat = 0,0263 gr Bronze das Kupfer elektrolytisch nach I,4 bestimmt.

Gefunden	SnO_2	0,0171	
	Sn	0,01344	= 12,77 %.
	Cu	0,0159	= 87,45 %.

Eine Zinnbestimmung II ergab in 0,2422 ang. Substanz SnO_2 = 0,03953, Sn = 0,03109 = 12,83 %.

44. (K. S. 5962).
Schwert von Norby.

I. Bestimmungen in Proben aus dem oberen Theil des Schwertes.

1. Bestimmung des specifischen Gewichtes durch Verdrängungsmethode mit dem Sprengelschen Pykrometer.

Angewandte Substanz 0,06803 gr. Gewicht des Pykrometers 4,3387 gr = π.

Gewicht des Pykrometers voll Wasser 10,87878 = Pw. Temperatur 19 ° C.

Gewicht des Pykrometers + Wasser + Substanz 10,92995 = P.

Das Gewicht des verdrängten Wassers ist dann

$w = Pw + P - P$ gr.

Das Volumen des Körpers $Pw + P - P_1$ cbcm und die Dichte demnach

$$d = \frac{P}{Pw + P - P_1} = \frac{P}{w}$$

$$= \frac{0{,}06803}{0{,}01686} = 4{,}0349$$

2. Bestimmung des in HNO_3 unlöslichen Rückstandes.

0,9159 gr der fein gepulverten braunen Substanz wurden mit 10 ccm HNO_3 vom specifischen Gewicht 1,45 nach I,1 behandelt, bis keine Reaktion mehr vor sich ging. Der Rückstand wurde auf ein gewogenes Filter gebracht, ausgewaschen, getrocknet und gewogen.

Filter + Rückstand	17,1084
„ leer	16,8142
in HNO_3 unlöslich	0,2942 gr = 32,12 %.

Der Rückstand wurde durch Schwefelleber aufgeschlossen. (3 Th. Na_2CO_3, 3 Th. S.) und qualitativ weiter geprüft.

Er enthielt neben Zinnsäure Spuren Blei, Thonerde und Kupfer.

3. In 50 ccm des auf 100 ccm aufgefüllten Filtrats entsprechend 0,45795 gr wurde Kupfer als Cu_2S nach I_5 bestimmt.

Die Analyse ergab Cu_2S = 0,3663

Cu 0,29211 = 63,79 %.

4. Von derselben Probe, in welcher obige Bestimmungen ausgeführt wurden, dienten 0,3120 gr zur Zinnbestimmung nach I,1 und I,2.

Gefunden SnO_2 0,0760
Sn 0,066380 = 21,27 %.

5. In andern 0,3834 gr derselben Probe wurden folgende Bestimmungen ausgeführt: a. Feuchtigkeit, b. Eisen, c. Thonerde.

a) Feuchtigkeitsbestimmung Substanz
vor dem Trocknen auf 105° 14,6013
Substanz nach dem Trocknen 14,5955
H_2O 0,0058 = 1,51 %.

b) Eisenbestimmung: Die Probe wurde in HNO_3 gelöst, das Kupfer durch H_2S gefüllt, das Filtrat nach $I_{,1}$ weiter behandelt und Eisen durch NaOH im Ueberschuss gefällt und nach $I_{,6}$ bestimmt.

Gefunden Fe_2O_3 0,0046
Fe_2 0,003213 = 0,84 %.

c) Die Thonerdebestimmung wiederzugeben, nehme ich Abstand, da mir der gefundene Wert zu hoch erscheint und eine zweite Bestimmung wegen Substanzmangels nicht gemacht werden konnte.

44. (K. S. 5962).

Das Schwert von Norby.

II. Bestimmungen in Proben aus dem unteren Theil des Schwertes.

1. Bestimmung des specifischen Gewichtes wie bei I.

Angewandte Substanz 0,0238 gr.
Gewicht des Pyknometers 4,3387 gr = π
„ „ „ voll Wasser 10,87878 „ = Pw.
Temperatur 19° C.
Gewicht des Pyknometers
+ Wasser + Substanz 10,89385 gr.
Das Gewicht des verdrängten Wassers ist w = 0,00873 gr.
Die Dichte demnach $d = \frac{0,0238}{0,00873} = 2,7262.$

2. Bestimmung des in HNO_3 unlöslichen Rückstandes.

0,10291 gr der feingepulverten weissgrauen Masse wurden in 10 ccm HNO_3 vom specifischen Gewicht 1,5 etwa 2 Stunden lang im gelinden Sieden erhalten, wobei eine langsame Gasentwickelung zu bemerken war, und dann nach I,1 weiter behandelt. Der weisse Rückstand wurde auf einem bei 105° getrockneten und gewogenen Filter zur Wägung gebracht.

Filter + Rückstand	24,0284	
„ leer	23,2169	
in HNO_3 unlöslich	0,8115 gr	= 78,85 %.

3. Von dem auf 100 ccm aufgefüllten Filtrat dienten 50 ccm entsprechend 0,51455 gr zur Kupferbestimmung als Cu_2S nach I,5.

Gefunden Cu_2S	0,0556	
Cu_2	0,04406	= 8,65 %.

In den andern 50 ccm wurde Kupfer nach Verjagung der HNO_3 in salzsaurer Lösung durch Cadmium *) gefällt und auf einem gewogenen Filter bestimmt.

Gefunden Cu	0,0433	= 8,41 %.

4. In 0,1367 derselben Probe wurden weiter bestimmt: a) Feuchtigkeit, b) Glühverlust, c) Eisen.

a) Feuchtigkeitsbestimmung

Tiegel + Substanz		
vor dem Erhitzen auf 145°	16,0846	
nach „ „ „ „	16,0755	
Verlust	0,0091	= 6,73 %.

b) Glühverlust in derselben Menge

Tiegel + Substanz vor dem Glühen	16,0755	
nach „ „	16,0625	
Verlust	0,0130	= 9,50 %.

c) Eisenbestimmung

Fe_2O_3	0,0021	
Fe_2	0,00147	= 1,07 %.

5. Zinnbestimmungen 0,0546 gr Substanz nach I,1 und I,2

*) Nach Fresenius, quant. Analyse I, 6. Aufl. S. 332.

Gefunden SnO_2 0,0406 = 74,36 %.
Sn 0,031880 = 56,63 %.

44. (K. S. 5962).

Schwert von Norby.

III, Kupferbestimmungen in Proben aus dem mittleren Theil des Schwertes.

1. in 0,0780 gr einer Probe ergab die Kupferbestimmung 0,0452 Cu = 57,95 %.
2. in 0,09125 gr Cu 0,0837 = 45,91 %.

43 (K S 541).

Die Klinge besteht aus Kupfer, Zinn, Silber, Eisen, Spuren Schwefel.

Quantitative Bestimmungen: Die Zinnbestimmung in der Bronze nach I,2 ergab auf 0,1418 gr ang. Substanz

SnO_2 0,0033 gr = Sn 0,00259 = 1,82 %.

In 0,07458 gr wurde Kupfer nach Fällung des Silbers elektrolytisch nach I,4 ermittelt. Die Kupferbestimmung ergab Cu 0,07015 gr = 94,06 %.

0,1418 gr Bronze gaben nach II,1 AgCl = 00070 gr entsprechend Ag = 0,00528 gr = 0,37 %. Der Eisengehalt betrug ungefähr 0,8 %.

Thesen.

I.

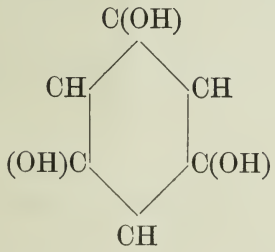
Die Farbstoffbildung bei den Triphenylmethanfarbstoffen findet unter Wasseraustritt statt, wobei der Stickstoff derselben fünfwertig wird und mit dem Methankohlenstoff in direkte Bindung tritt.

II.

Ein Einfluss Englands auf unsere Bronzealterkultur hat nicht bestanden.

III.

Dem Phloruglucin kommt die Formel zu:



Vita.

Ich, Otto Kröhnke, evangelischer Konfession, bin geboren am 21. April 1871 in Copiapó, Chile, als Sohn des Rentners B. Kröhnke in Hamburg, vorm. Kaiserl. deutschen Konsuls zu Copiapó und Direktor der Silberhüttenwerke daselbst und in Antofagasta in Bolivia. Ich besuchte das Wilhelm-Gymnasium in Hamburg, das ich Ostern 1892 mit dem Zeugnis der Reife verliess. Ich genügte dann meiner Dienstpflicht in Freiburg i. B. und studierte daselbst bis Ostern 1894 Naturwissenschaften, speziell Chemie. Dann ging ich nach Kiel, um meine Studien fortzusetzen und zu beenden. Seit dem 1. April 1897 bin ich als Assistent an dem chemischen Institut der Universität Kiel angestellt.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Doktoren: Baumann, Berend, Buchner, Claus, Curtius, Dahl, Deussen, Ebert, Edinger, Elbs, Glogau, Haas, Karsten, Lehmann, Reinke, Riehl, Rügheimer, Stoehr, Stolley, Warburg, Weber, Willgerodt.

Ich arbeitete in den Laboratorien der Herren Professoren Claus und Curtius. Drei Semester besuchte ich das physikalische Praktikum des Herrn Professor Ebert und zwei Semester das mineralogische Praktikum des Herrn Professor Lehmann. Ferner war ich während der Ferien thätig im Staatslaboratorium und im Hygienischen Institut zu Hamburg und im Laboratorium des Herrn Dr. Bender und Dr. Hobein in München.

Allen meinen hochverehrten Lehrern sage ich auch an dieser Stelle meinen aufrichtigsten und herzlichsten Dank.

TABELLARISCHE ÜBERSICHT

über die bis jetzt analysierten Bronzeobjecte Schleswig-Holsteins.

Nr.	Sammlung	Gegenstand	Fundort	Alter	Cu.	Sn.	Ag.	Pb.	Sb.	As. Bi.	Fe.	Zn	Ni. Co.	S.	Verlust bestimmt		Bemerk.
1.	F. S. 1482.	Schaftcelt	Schlesw.-Holst.	B.	98,55	-	—	—	—	—	0,68	0,15	—	Spur			
2.	K. S. 9753.	„	Kieholm. Kirchsp. Selting	„	98,72	0,02	—	—	—	—	0,63	—	—	Spur			
3.	F. S. 1475.	„	Schlesw.-Holst.	„	94,28	3,89	—	—	0,62	As	0,56	—	—	Spur.			
4	K. S. 866.	„	„	„	87,80	6,95	0,30	Spur.	1,19	—	0,41	—	—	0,50			
5.	K. S. 9496.	„	Insel Kalö, Kirchsp. Oster Lögum.	„	95,11	3,60	—	—	0,27	Spur As	0,67	Spur		Spur			
6.	F. S. 2433.	„	Nördl. Schleswig.	„	92,79	1,47	1,98	—	0,85	—	0,22	—	3,70 Ni.	0,12			
7.	F. S. 1410.	„	Schlesw.-Holst.	„	89,87	7,36	—	—	—	Spur As	1,43	—	—	Spur			
8.	K. S. 867.	„	„	„	87,74	7,52	—	—	—	—	0,11	—	0,50	Spur			
9.	K. S. 5240.	„	„	„	88,13	10,99	—	—	-	—	0,58	—	0,20				
10.	B.	„	„	„	91,90	6,32	—	—	Spur	Spur As	0,95	—	—	-			
11.	K. S. 4366.	„	„	„	90,40	8,08	—	—	—	Spur As	0,56	—		-			
12.	K. S. 5570.	„	Reher, Kirchsp. Scheneefeld.	„	97,51	2,96	—	—	—	—	Spur			Spur			
13.	F. S. 1481.	„	Schlesw.-Holst.	„	91,85	7,49	—	—	Spur	Spur As	0,59	Spur	—	-			
14	F. S. 1482	„	Waldemarstoft, Kirchsp. Bau.	„	85,66	9,56	—	—	Spur	Spur As	2,01	-	-	—		2,77	
15.	K. S. 8815	Fragment eines Schaftceltes.	Schalkholz, Kirchsp. Tellingstedt.	„	90,84	7,36	—	—	—		1,86	—	—	-			
16.	K. S. 2035.	Schaftcelt.	Schlesw.-Holst.	„	91,56	7,39	—	—	—	-	0,30	—					
17.	K. S. 6019.	„	Bichel, Kirchsp Bosau.	„	89,57	7,40	—		—		0,43		—		2,40		
18	K. S. 7402.	„	Langereihe, Kirchsp. Sülfeld.	„	92,74	6,36	—	—	—		0,98	-	Spur	-			
19.	K. S 6173.	„	Neustadt in Holstein	„	80,46	7,81	—	—	—	Spur Bi	Spur	—					
20.	K. S. 6164a.	„	Tinsdal, Kirchsp. Nienstedten.	„	92,18	8,69		—	—	—	Spur	—	Spur	-			
21.	K. S. 6164b.	Bronzering.	do.	„	90,93	8,57	—	—	—	—	0,26	—	-	Spur			
22.	Wdg. 555.	Schaftcelt.	Schlesw.-Holst.	„	94,76	5,53	—	—	—	—	Spur	-	—	—			
23.	F. S. 1478	„	„	„	93,03	6,26	—	—	—	—	0,28	0,26	—	—			
24.	A.	„	„	„	90,76	5,81	—	—	—	—	1,21	—	—	—		2,22	
25.	Wdg. 456.	„	„	„	91,80	7,89	—	—	—	—	0,31	—	—	—			
26.	K. S 7940.	„	Lübeck	„	97,07	2,95	—	—	—	—	Spur	—	—	—			
27.	F. S. 1470	Fragment eines Schaftceltes.	Schlesw.-Holst.	„	90,98	6,78	—	—	0,57	Spur As	0,31	—	0,28	—			
28.	C.	Schaftcelt.	„	„	89,57	8,22	—	—	0,58		0,72		-	Spur			
29.	F. S. 1474	„	„	„	87,79	8,55	—	—	—	—	2,63	0,23	—	-			
30.	K. S. 6907.	„	Schuby bei Schleswig.	„	41,05	30,29	—	—	—	—	3,44	-			3,94	6,04	
31	F. S.	„	Schlesw.-Holst.	„	86,9	9,29	-	-	0,12	Spur	0,40	0,49	0,22	Spur			
32.	K. S. 2696.	Spirale	Grönwohld bei Segeberg.	„	94,09	5,83	Spur	—	—	—	0,08			-			
33.	K. S. 2697.	Armring.	„	„	94,06	6,35	0,31	?	—	—	Spur	—	—				
34	K. S 2698.	Schaftcelt.	„	„	97,52	1,25	0,54	?	—	—	Spur	—	—	Spur			
35.	F. S. 3101.	„	Stevning, Kirchsp Svenstrup	„	93,16	5,68	—	—	—	—	0,26	—	-				
36.	K. S. 6225.	„	Reher, Kirchsp. Scheneefeld.	„	76,33	12,66 SnO_2	—	—			2,22	-	—		6,96	1,85	
37	K. S. 7383.		Hütten bei Eckernförde.	„	88,34	9,67	—	—	Spur	—	0,26	—	0,47	—			
38.	K. S 1476		Schlesw.-Holst.	„	89,70	8,47	—	—	—	—	2,05	Spur		Spur			
39.	K. S 6506.	Meisselartiges Gerät.	Schülp, Kirchsp Nortorf	„	95,48	1,36	0,13	0,8	0,64	—	0,21	-	—	Spur			
40.	K. S. 925	Schaftcelt.	Schlesw.-Holst.	„	87,83	9,65	-	Spur	—	—	0,92	—	—	0,60			
41.	K. S 5589.	Fragment eines Dolches.	Reher, Kirchsp. Scheneefeld.	„	89,68	7,32	0,38	—	—	—	1,12			Spur			
42.	K. S. 1439.	Dolchgriff.	Schlesw.-Holst.	„	87,45	12,77	—	—	Spur	Spur	Spur	—	—	Spur			
43.	K. S. 541.	Klinge.	Stolper See.	„	94,06	1,82	0,37				0,80						
44.	K. S 5962.	Schwert.	Norby, Kirchsp. Rieseby.	-			—	—				—	—	-			
45.		Fibula.	Sieverstedt bei Flensburg	E	87,69	10,68	—	1,30	—	—	0,33	—	—	—			Von Fellenberg analysiert.
46	—	Ring.	Bordesholm Holstein.	B	89,44	9,88	—	—	—	Spur	0,40	Spur	0,28 Ni. 0,28 Co.	Spur			Von Wibel analysiert.
47.		.	„	B	82,02	17,15	—	—	—	Spur	0,83	Spur	1,66	Spur			Von Wibel analysiert.

3 0112 059080769